

# **Struktur und Transporteigenschaften des elektronisch korrelierten Thiospinells $\text{CuV}_2\text{S}_4$**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Universität Augsburg

vorgelegt von

Robert Horny

Juni 2005

Erstgutachter: Prof. Dr. S. Horn  
Zweitgutachter: Dr. habil. A. Krimmel

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Oktober 2005

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Elektronischer Transport	5
2.1.1. Elektrischer Widerstand	6
2.1.2. Magnetwiderstand und Hall-Effekt	7
2.2. Fermi-Flüssigkeit	8
2.3. Schwere-Fermionen-Systeme und Kondo-Effekt	10
2.4. Geometrische Frustration	13
2.5. Ladungsdichtewellen	15
<b>3. Experimentelle Ausstattung</b>	<b>19</b>
3.1. Experimentelle Methoden	19
3.1.1. Röntgendiffraktometrie	19
3.1.2. Element-Analyse: EDX & ICP	20
3.1.3. Elektrischer Widerstand	21
3.1.4. Hall-Effekt	23
3.1.5. Magnetische Suszeptibilität	23
3.2. Externe Parameter	23
3.2.1. Temperatur	23
3.2.2. Druck	24
<b>4. Das System <math>\text{CuV}_2\text{S}_4</math></b>	<b>25</b>
4.1. Kristallstruktur	25
4.2. Elektronische Struktur	27
4.3. Physikalische Eigenschaften und Fragestellungen	31
<b>5. Probenpräparation und strukturelle Charakterisierung</b>	<b>37</b>
5.1. Präparation	37
5.1.1. Polykristalle	37
5.1.2. Einkristalle	39
5.2. Stöchiometrie: EDX & ICP	46
5.3. Strukturelle Charakterisierung	50
5.3.1. Pulverdiffraktion	50

5.3.2. Einkristalldiffraktometrie . . . . .	53
5.3.3. Laue-Diffraktion . . . . .	57
<b>6. Messungen an <math>\text{CuV}_2\text{S}_4</math></b>	<b>59</b>
6.1. Spezifische Wärme . . . . .	59
6.2. Magnetische Suszeptibilität . . . . .	61
6.3. Elektronischer Transport . . . . .	63
6.3.1. Polykristalle . . . . .	63
6.3.2. Einkristalle . . . . .	66
6.4. Druckexperimente . . . . .	78
6.4.1. Polykristall . . . . .	78
6.4.2. Einkristall . . . . .	80
<b>7. Diskussion</b>	<b>85</b>
<b>8. Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>A. EDX: <math>\text{V}_2\text{O}_3</math>-Fremdphase</b>	<b>93</b>
<b>B. Strukturdaten von <math>\text{CuV}_2\text{S}_4</math></b>	<b>95</b>

# 1. Einleitung

Übergangsmetallverbindungen bilden seit langem einen Schwerpunkt in der Grundlagenforschung kondensierter Materie. Das große und nach wie vor unverminderte Interesse an ihnen gründet sich aus einer Vielzahl außergewöhnlicher Materialeigenschaften: Metall-Isolator-Übergänge, Hochtemperatur-Supraleitung oder der kolossale Magnetwiderstands-Effekt sind nur einige Beispiele für physikalische Phänomene, die ein hohes Anwendungspotential in sich bergen und als Grundlage technologischer Produkte wie Festplattenleseköpfe, Sensoren oder Funktionsbeschichtungen optischer Komponenten eine rasante und bedeutsame Verbreitung gefunden haben.

Die Reichhaltigkeit exotischer physikalischer Eigenschaften basiert zu einem wesentlichen Teil auf der elektronischen Struktur, die durch die nur teilweise besetzte  $d$ -Schale der Übergangsmetallionen bestimmt wird. Die räumliche Ausdehnung dieser Zustände liegt gerade zwischen derjenigen delokalisierten Bloch-Zustände aus  $s$ -Orbitalen, wie sie in den Alkalimetallen auftreten, und den sehr nahe am Atomrumpf lokalisierten  $f$ -Elektronen von Selten-Erd-Elementen. Der geringe aber nicht zu vernachlässigende Überlapp zwischen benachbarten  $d$ -Orbitalen führt zu Korrelationseffekten im Vielteilchensystem der Valenzelektronen. Genau diese Korrelationseffekte sind Ursprung ungewöhnlicher physikalischer Phänomene, deren theoretische Beschreibung allerdings große Herausforderungen und nach wie vor ungelöste Probleme mit sich bringt.

Eine erst vor kurzem wieder stärker in den Fokus von Forschungsaktivitäten geratene Klasse von Übergangsmetall-Verbindungen stellen Spinellsysteme der allgemeinen Formel  $AB_2C_4$  (A,B: Übergangsmetall, C: Chalkogenid) dar. Dies liegt an einer Reihe zusätzlicher elektronischer und magnetischer Besonderheiten, die sich aus der kristallinen Struktur begründen.

Einen wesentlichen Einfluss hat die räumliche Anordnung der B-Kationen, die ein Netzwerk eckenverbundener Tetraeder bilden (Pyrochlorgitter). Für auf diesen Gitterplätzen lokalisierte und antiferromagnetisch wechselwirkende, magnetische Momente besteht eine starke geometrische Frustration. Sie wirkt der Ausbildung einer langreichweitigen magnetischen Ordnung entgegen und lässt einen makroskopischen Entartungsgrad selbst bei tiefsten Temperaturen erwarten [Villain79]. Die Unterdrückung langreichweitiger magnetischer Korrelationen und die Ausbildung von Spinflüssigkeiten, -gläsern oder anderer komplexer Spinstrukturen im Grundzustand sind nicht nur Gegenstand theoretischer Untersuchungen [Liebmann86], sondern werden auch durch experimentelle Befunde beispielsweise

se an  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  [Ebbinghaus04] gestützt. Aber auch Ladungsordnungsphänomene werden durch geometrische Frustration geprägt, wobei thermischen und Quantenfluktuationen eine wichtige Rolle zugeordnet wird [Anderson56].

Unter den wenigen metallischen Spinellen nimmt  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  eine herausragende Stellung ein, da es neben der Unterdrückung magnetischer Phasenübergänge auch typische Merkmale Schwerer-Fermionen-(SF-)Systeme aufweist: Sowohl der Sommerfeldkoeffizient der spezifischen Wärme  $\gamma = 420 \text{ mJ/mol K}^2$  [Kondo97] als auch der  $T^2$ -Koeffizient des elektrischen Widerstands  $A = 2 \mu\Omega\text{cm/K}^2$  [Urano00] sind stärker erhöht als in allen anderen bekannten Übergangsmetalloxiden. Inwiefern diese Eigenschaften von Spinfluktuationen und die vorliegende geometrische Frustration verursacht werden, oder ob die auf dem Kondo-Gitter-Modell basierende Interpretation von SF-Systemen aus Seltenerdverbindungen auf ein  $d$ -Elektronensystem übertragen werden kann, wird nach wie vor kontrovers diskutiert [Varma99, Yamashita03].

Um spezielle Eigenschaften einer chemischen Verbindung besser zu verstehen, lohnt es sich häufig, eng verwandte Systeme zu Vergleichszwecken heranzuziehen. Verwandt bedeutet dabei nicht nur Vergleichbarkeit der kristallographischen, sondern idealerweise auch der elektronischen Struktur im Sinne nominell gleicher Valenzen. Für das zum  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  isostrukturelle Thiospinellsystem  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  ist auch das zweite Kriterium erfüllt, da experimentelle Evidenz für ein monovalentes Kupferkation ( $3d^{10}$ ) vorliegt [Lu96, Yoshikawa97] und damit die dem  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  entsprechende gemischte Valenz für das Vanadium resultiert ( $\text{V}^{3.5+}$ ,  $3d^{1.5}$ ). Auch die physikalischen Eigenschaften von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  weisen Besonderheiten auf, die an das  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  erinnern. Dazu zählen Messungen der spezifischen Wärme mit einem moderat erhöhten Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma = 62 \text{ mJ/mol K}^2$  [Hagino94], des  $T^2$ -Koeffizienten  $A = 0.02 \mu\Omega\text{cm/K}^2$  im elektrischen Widerstand [Horny04] und der magnetischen Suszeptibilität, die einen deutlich erhöhten und nur schwach temperaturabhängigen Pauli-Paramagnetismus ohne Anzeichen magnetischer Ordnung bis zu tiefsten Temperaturen zeigt [DiSalvo82].

Eine Einschränkung der Gemeinsamkeiten stellt jedoch das Auftreten mehrerer Phasenübergänge im  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  dar, die beim Abkühlen unterhalb  $T_{90} = 90 \text{ K}$  auftreten und von Fleming *et al.* mittels Einkristallröntgendiffraktion auf die Ausbildung einer inkommensurablen Ladungsdichtewelle (LDW) sowie zwei nachfolgenden Änderungen ihres Propagationsvektors bei  $T = 75 \text{ K}$  und  $55 \text{ K}$  zurückgeführt wurden [Fleming81]. Dieses Szenario ist jedoch nicht unumstritten, zumal eine LDW als typisches Ordnungsphänomen niedrigdimensionaler Systeme aus einer kubischen Struktur heraus nicht zu erwarten und daher äußerst ungewöhnlich ist. Aus experimenteller Sicht erscheinen insbesondere Aussagen zur Symmetriebrechung bei  $T_{90}$  widersprüchlich: Sie reichen von einer Symmetrierniedrigung unter Beibehaltung eines kubischen Gitters [Fleming81] über tetragonal [Tanaka97] bis zu orthorhombisch verzerrten Einheitszellen [Mahy87]. Andererseits gibt es zahlreiche NMR-Studien, die sich durchaus mit dem Auftreten einer LDW vereinbaren lassen [Kishimoto95, Ohno97, Yoshikawa97, Wada98, Ohno99].

---

Zusätzliche Unklarheiten im Zusammenhang mit den Phasenübergängen resultieren aus einer ausgeprägten Probenabhängigkeit bei Einkristallen, die sich besonders in widersprüchlichen Messungen des elektrischen Widerstands manifestiert: So steht die vollständige Unterdrückung beider Phasenübergänge und ein Restwiderstandsverhältnis nahe 1 [Seki92, Hagino94, Lu96] Messungen gegenüber, die klare Signaturen der Phasenübergänge bei 90 K und 55 K sowie Restwiderstandsverhältnisse von bis zu 8.5 zeigen [Fleming81, DiSalvo82, Sekine84]. Gegensätzlichen Beobachtungen an Einkristallen finden sich auch in anderen physikalischen Messgrößen wie beispielsweise der magnetischen Suszeptibilität wieder. Da die Untersuchung dieser Probenabhängigkeit eine zentrale präparative Fragestellung dieser Arbeit darstellt, wird als Terminologie für Kristalle mit erkennbaren Phasenübergängen der Begriff "T-Typ" (Transitional) Verwendung finden, komplementär dazu entsprechend auch vom "NT-Typ" (Non-Transitional) die Rede sein.

Der Aufbau dieser Arbeit gliedert sich wie folgt:

Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen des elektronischen Transports werden in Kapitel 2 einige theoretische Konzepte behandelt, die zur Interpretation der physikalischen Eigenschaften von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  von Bedeutung sind. Dazu zählen das Fermi-Flüssigkeitsmodell sowie der Kondo-Effekt, die zur Beschreibung der Grundzustandseigenschaften von SF-Systemen und als Erklärung der dort auftretenden, extrem erhöhten effektiven Massen der Ladungsträger dienen. Dem Ordnungsphänomen der Ladungsdichtewelle wird ebenfalls ein kurzer Abschnitt eingeräumt. Danach werden die experimentellen Werkzeuge und Methoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der Proben hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Kristallstruktur, sowie ihrer magnetischen und elektronischen Eigenschaften verwendet wurden. Ein kurzer Literaturüberblick zur Kristall- und Elektronenstruktur in Kapitel 4 wird ergänzt durch eine Zusammenstellung bisheriger Messungen der physikalischen Eigenschaften, auf deren zum Teil widersprüchlichen Ergebnisse die Motivation für die hier unternommenen Anstrengungen zur Optimierung der Präparationsverfahren beruhen.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Einkristallzuchtversuche sowie der elementspezifischen und röntgenografischen Charakterisierungsmessungen finden sich in Kapitel 5. Dem folgt eine Übersicht von Messungen verschiedener physikalischer Eigenschaften wie der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität und der elektronischen Transportgrößen wie Widerstand und Halleffekt. Der Schwerpunkt lag dabei auf Messungen an qualitativ hochwertigen Einkristallen vom T-Typ. Dabei konnten einige an  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  bisher nicht beobachtbare Effekte (Anisotropie- und Memory-Effekte) nachgewiesen werden. Die Druckabhängigkeit der Phasenübergänge rundet das Kapitel 6 ab.

Die Diskussion der Ergebnisse geht auf die am Ende von Kapitel 4 formulierten Fragestellungen ein und bewertet die Übertragbarkeit der in  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  favorisierten Erklärungsmodelle für dessen deutlich erhöhte effektive Masse auf das System  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ . Zu diesen Modellen zählt einerseits das für SF-Systeme etablier-

te Kondo-Szenario, andererseits die durch magnetische Frustration verursachte Ausbildung einer Spin-Flüssigkeit mit stark erhöhten Spinfluktuationen bis zu tiefsten Temperaturen. Abschließend folgt die Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.



## 2. Grundlagen

### 2.1. Elektronischer Transport

Dieses Kapitel behandelt einige physikalische Grundlagen, soweit sie für die durchgeführten Messungen elektronischer Transportgrößen, die einen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen, von Bedeutung sind. Dabei werden nur die wichtigsten theoretischen Resultate wiedergegeben, für die zugehörigen Herleitungen wird auf Quellen in der Literatur verwiesen.

Eine einfache Beschreibung der Leitungselektronen eines metallischen Festkörpers basiert auf dem Sommerfeldmodell des freien Elektronengases. Die Elektronen werden darin als wechselwirkungsfreie Teilchen behandelt, unterliegen aber im Gegensatz zu den Molekülen eines idealen Gases der Fermistatistik ("Fermi-Gas"). Eine Erweiterung dieses Modells durch Berücksichtigung des periodischen Gitterpotentials führt zu einer Beschreibung der Dynamik von Kristallelektronen in einem Festkörper (Bloch-Elektronen). Dieses Einteilchenbild unabhängiger Elektronen kann auch für den Fall von Korrelationen zwischen den Elektronen untereinander recht nützlich sein, wobei man einige wenige Korrekturen vornehmen muss. In dem von Landau entwickelten Konzept der Fermi-Flüssigkeit werden die niederenergetischen Anregungen eines wechselwirkenden Elektronensystems durch die Einführung von Quasiteilchen eindeutig auf die Anregungen der Teilchen eines nicht wechselwirkenden Fermigas zurückgeführt. Die makroskopischen Eigenschaften eines realen Systems können durch Anpassung weniger Parameter beschrieben werden, wobei der effektiven Masse  $m^*$  der Quasiteilchen die größte Bedeutung zukommt (s. Kapitel 2.2).

Der elektronische Transport im Festkörper resultiert aus der entgegengesetzten Wirkung von treibenden äußeren Feldern und hemmenden Stößen der Ladungsträger. Diese konkurrierenden Einflüsse verändern die Gleichgewichtsverteilung  $f_0(\mathbf{k})$  der Ladungsträger gemäß einer Boltzmann-Gleichung. Die zugrundeliegenden Streuprozesse werden im Rahmen der Relaxationszeitnäherung in Form einer Relaxationszeit  $\tau(\mathbf{k})$  berücksichtigt:

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \quad (2.1)$$

### 2.1.1. Elektrischer Widerstand

Zur Ermittlung des elektrischen Stroms in einem Festkörper genügt die Lösung von Gleichung 2.1 in linearisierter Form ( $\nabla_k f(\mathbf{k}) \simeq \nabla_k f_0(\mathbf{k})$ ). Unter der Annahme einer sphärischen Fermifläche und einer k-unabhängigen effektiven Masse  $m^*$  erhält man über das Ohmsche Gesetz  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  einen Drude-artigen Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ . In die Berechnung gehen nur noch die Geschwindigkeiten  $v(\mathbf{k})$  und Relaxationszeiten  $\tau(\mathbf{k})$  von Elektronen der Fermifläche ein:

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \iint_{\epsilon = \epsilon_F} v(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}) dA = \dots = \frac{ne^2 \tau(\epsilon_F)}{m^*} \quad (2.2)$$

Die Ladungsträgerdichte  $n$  ist über die Beziehung  $n = \frac{2}{(2\pi)^3} V_k$  mit dem Volumen des Fermikörpers im k-Raum verknüpft. In realen Metallen mit komplizierter Bandstruktur und Topologie der Fermiflächen variieren  $v(\mathbf{k})$  und  $\tau(\mathbf{k})$  stark und erschweren die mathematische Auswertung der Integration. Für anisotrope Materialien wird zudem  $\sigma$  zum Tensor.

Da die Bandstruktur  $\epsilon(\mathbf{k})$  und folglich die Ladungsträgerdichte sowie die effektive Masse als unabhängig von der Temperatur betrachtet werden können, resultiert die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ausschließlich aus derjenigen der Relaxationszeiten. Auf diesem Sachverhalt basiert die Matthiessen-Regel, welche besagt, dass die reziproken Relaxationszeiten aufsummiert werden dürfen, sofern die zugrundeliegenden Streumechanismen voneinander unabhängig sind. Wegen  $\rho = \sigma^{-1} \propto \tau^{-1}$  tragen die zugehörigen Widerstände additiv zum Gesamtwiderstand bei:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{e-e}(T) + \rho_{e-ph}(T) + \dots \quad (2.3)$$

Der temperaturunabhängige Restwiderstand  $\rho_0$  resultiert aus der Streuung an Störstellen wie z.B. Gitterfehlern oder Fremdatomen. Ein niedriger Restwiderstand bzw. ein hohes Restwiderstandsverhältnis stellt somit für metallische Systeme ein unmittelbares Maß für eine hohe Kristallqualität dar. Der Widerstandsbeitrag aufgrund von Elektron-Elektron-Streuung führt im Rahmen des Fermi-Flüssigkeitskonzepts aufgrund einfacher Phasenraumbetrachtungen auf eine quadratische Temperaturabhängigkeit von  $\rho_{e-e}(T)$  und wird bei vielen einfachen Metallen tatsächlich experimentell beobachtet. Die Streuung der Leitungselektronen an phononischen Anregungen des Festkörpers setzt erst bei höheren Temperaturen ein und wird durch die Bloch-Grüneisen-Formel erfasst.

$$\rho_{e-ph}(T) = \frac{C}{M\theta_D} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (2.4)$$

Für die auf die Debye-Temperatur bezogenen Grenzfälle niedriger ( $T \ll \theta_D$ ) und hoher ( $T \geq \theta_D$ ) Temperaturen ergibt sich eine  $T^5$ - bzw. eine lineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands  $\rho_{e-ph}(T)$ . Erniedrigung der Dimen-

sionalität des elektronischen Transports, Quanteneffekte und magnetische Verunreinigungen (Kondo-Effekt) verändern diese Gesetzmäßigkeiten insbesondere bei tiefen Temperaturen.

### 2.1.2. Magnetwiderstand und Hall-Effekt

Äußere Magnetfelder ändern zwar nicht die Energie der Ladungsträger, prägen ihnen aber eine Zyklotronbewegung um ihre Fermifläche mit Zyklotronfrequenz  $\omega_c = eB/m^*$  auf. Dadurch ändert sich deren Verteilungsfunktion und damit indirekt der elektrische Widerstand. Die messbare, relative Änderung aufgrund des angelegten Magnetfeldes nennt man Magnetwiderstand:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad (2.5)$$

Je nach relativer Ausrichtung von Magnetfeld und Stromrichtung unterscheidet man longitudinalen ( $\mathbf{B} \parallel \mathbf{j}$ ) und transversalen ( $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ ) Magnetwiderstand. Eine übersichtliche theoretische Beschreibung gelingt nur für die Grenzfälle schwacher ( $\omega_c\tau \ll 1$ ) und starker ( $\omega_c\tau \gg 1$ ) reduzierter Felder, wobei zusätzlich der genaue Verlauf von  $\epsilon(\mathbf{k})$  und  $\tau(\mathbf{k})$  bekannt sein müssen. Im Fall  $\omega_c\tau \ll 1$  ("low-field limit": kleine Felder, hohe Temperatur, hohe Defektdichte) findet man für kleine Felder unter der Annahme isotroper Relaxationszeit  $\tau(\mathbf{k})$  die Kohler'sche Regel, wonach der Magnetwiderstand nur noch eine Funktion des reduzierten Feldes ist ( $\Delta\rho/\rho_0 = f_1(B/\rho_0) = f_2(\omega_c\tau)$ ). Für gewöhnliche Metalle ist dies eine quadratische Feldabhängigkeit. Im Fall  $\omega_c\tau \gg 1$  ("high-field limit": hohe Felder, niedrige Temperatur, niedrige Defektdichte) legen die Ladungsträger mehrere Umläufe der Fermifläche zwischen Streuprozessen zurück, wodurch die Topologie der Fermifläche bedeutsam wird. Der longitudinale Magnetwiderstand strebt dann einem Sättigungswert zu, ebenso wie der transversale, falls nur geschlossene Orbits und kein kompensiertes Metall (gleiche Konzentration von elektronen- und lochartigen Ladungsträgern) vorliegen. Sonst erwartet man wiederum einen unbeschränkt in  $B^2$  anwachsenden Magnetwiderstand.

Bei transversaler Geometrie von Stromdichte ( $\mathbf{j} = (j_x, 0, 0)$ ) und Magnetfeld ( $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ ) kann man auch in der dritten Raumdimension einen Spannungsabfall an einer metallischen Probe messen, den Hall-Widerstand  $\rho_{xy} = E_y/j_x$ . Er ist eine antisymmetrische Funktion des Magnetfelds  $\rho_{xy}(B) = -\rho_{yx}(-B)$  und meist linear in  $B$ , so dass eine feldunabhängige Hallkonstante  $R_H = \rho_{xy}/B_z$  definiert werden kann. Für ein einzelnes Band mit geschlossenen Orbits und  $\omega_c\tau \gg 1$  ist die Hall-Konstante nur noch von der Ladungsträgerdichte  $n$  abhängig:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2.6)$$

Bereits bei nur einem einzigen Band, aber beliebiger (anisotroper) Dispersion  $\epsilon(\mathbf{k})$  und Streuung  $\tau(\mathbf{k})$ , wird auch die Berechnung des Hall-Koeffizienten beliebig kompliziert. Allerdings kann man im Grenzfall hoher Magnetfelder und

geschlossener Fermifläche zeigen, dass sich die Berechnung des Hall-Effekts auf die Volumenbestimmung des Fermikörpers im  $k$ -Raum reduzieren lässt. Die Hall-Konstante  $R_H$  hängt dann wie im freien Elektronengas nur noch von der Ladungsträgerdichte ab. Für reale Metalle mit mehreren Bändern bietet das Zwei-Band Modell eine verbesserte Beschreibung des Hall-Effekts in Form einer additiven Überlagerung von elektronen- und lochartigen Leitfähigkeiten, wobei wiederum keine offenen Orbits auftreten dürfen und zwischen kompensierten und unkomensierten Metallen unterschieden werden muss. Details hierzu finden sich z.B. in [Klimm97], ausführlichere theoretische Behandlungen zum Magnetwiderstand in [Pippard89] und zum Hall-Effekts in [Hurd72].

## 2.2. Fermi-Flüssigkeit

Die auf L.D. Landau zurückgehende Fermi-Flüssigkeitstheorie stellt eine Erweiterung des Modells wechselwirkungsfreier Fermionen (*Fermi-Gas*) auf den Fall starker Wechselwirkung dar (*Fermi-Flüssigkeit*) und ermöglicht auch die Berechnung einiger wichtiger, auch experimentell zugänglicher, thermodynamischen Größen [Landau57, Nozières64]. Eine ihrer Hauptanwendungsgebiete liegt in der Erklärung der Tieftemperatureigenschaften von Schwere-Fermionen-(SF-)Systemen, (s. Kapitel 2.3).

Das Modell geht im wesentlichen von drei Voraussetzungen aus:

- Die **Eigenzustände** der Fermi-Flüssigkeit können aus denjenigen des Fermi-Gases durch adiabatisches Einschalten der Wechselwirkung zwischen den einzelnen freien Fermionen abgeleitet werden
- Die **Energie** der Fermi-Flüssigkeit kann durch ein Funktional beschrieben werden, das nur von der Besetzungszahl der Zustände der Fermi-Flüssigkeit abhängt
- Die **Entropie** der Fermi-Flüssigkeit lässt sich durch den gleichen Ausdruck wie dem des Fermi-Gases beschreiben

Unter diesen Voraussetzungen kann das Problem wechselwirkender Elektronen durch Einführung von Quasiteilchen mit renormierter Teilchenmasse auf das Modell des Fermi-Gases abgebildet werden. Die "effektive" Masse  $m^*$  dieser Quasiteilchen repräsentiert dabei die Gesamtheit aller Wechselwirkungen. Die niederenergetischen Anregungen ( $k = k_F$ ) dieser Fermi-"Flüssigkeit" können damit weiterhin in einem Einteilchenbild beschrieben werden. Eine Realisierung einer Fermi-Flüssigkeit stellen die Leitungselektronen vieler Metalle bei tiefen Temperaturen dar, wenn keine konkurrierenden Wechselwirkungen wie z.B. die Elektron-Phonon-Kopplung das Transportverhalten der Elektronen beeinflussen. Ein weiteres Beispiel einer Fermi-Flüssigkeit ist flüssiges  $^3\text{He}$ .

Da die effektive Masse proportional zur Zustandsdichte an der Fermi-Kante (im Gleichgewicht bei  $T=0$ ) ist

$$\mathcal{D}(\epsilon_F) = \frac{k_F m^*}{\pi^2 \hbar^2}, \quad (2.7)$$

skalieren alle von der Zustandsdichte abhängigen Größen mit  $m^*$ .

Beispielsweise findet man in erster Näherung für die elektronische **spezifische Wärme**  $C_{el}$  den Ausdruck

$$\frac{C_{el}}{T} = \gamma = \frac{k_B^2}{3 \hbar^2} k_F m^* = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \mathcal{D}(\epsilon_F), \quad (2.8)$$

der identisch ist zu dem des freien Elektronengases mit Fermi-Wellenvektor  $k_F$  und effektiver Quasiteilchenmasse  $m^*$ . Durch Auftragung der experimentell ermittelten Wärmekapazität  $C_{exp}$  in der Form  $C/T$  über  $T^2$  kann der Sommerfeldkoeffizient  $\gamma$  vom Gitterbeitrag separiert werden, der mit  $T^3$  skaliert.

$$C_{exp} = C_{el} + C_{Ph} = \gamma T + \beta T^3 \quad (2.9)$$

In die Berechnung der **magnetischen Suszeptibilität** geht die Wechselwirkung explizit ein und kann durch Einführung eines einzigen weiteren dimensionslosen *Landau*-Parameters  $F$  erfasst werden:

$$\chi_0 = \frac{(g \mu_B)^2}{4\pi^2 (1 + F)} k_F m^*, \quad (2.10)$$

Aus einer Abschätzung der Quasiteilchenstreurate folgt für den **elektrischen Widerstand** eines Metalls das vielfach beobachtbare  $T^2$ -Verhalten

$$\rho(T) = \rho_0 + A T^2, \quad (2.11)$$

wobei der zugehörige Koeffizient  $A$  mit dem Verhältnis  $m^*/m_e$  quadratisch skaliert. Dieses Verhalten ist Ausdruck von Streuung der Quasiteilchen untereinander analog zur Elektron-Elektron-Streuung im Fermi-Gas gemäß  $\rho_{el-el} \propto (T/T_F)^2$ . Zur Beurteilung des Fermi-Flüssigkeitsverhaltens von SF-Systemen werden häufig geeignet definierte Quotienten obengenannter experimenteller Kenngrößen ( $\gamma$ ,  $\chi_0$ ,  $A$ ) herangezogen, so dass sich die jeweilige Skalierung mit der Quasiteilchenmasse gerade herauskürzen sollte. Aus den verbleibenden Abweichungen zu den theoretisch für ein freies Elektronengas berechneten Werten dieser Quotienten können dann Rückschlüsse auf dominante Wechselwirkungen innerhalb der Fermi-Flüssigkeit gezogen werden. Beispielsweise erwartet man für das (dimensionslose) **Wilson-Verhältnis**

$$R_W \equiv \frac{4\pi^2 k_B^2 \chi_0}{3g^2 \mu_B^2 \gamma} = 73 \frac{J}{emu K^2} \frac{\chi_0}{\gamma} \sim 1 \quad (2.12)$$

in einem Fermi-Gas freier Elektronen den Wert 1 [McKenzie99]. Im Einzelionen-Kondo-Modell resultiert dagegen aus den Beiträgen der Kondo-Störstellen zu  $\chi_0$  und  $\gamma$  ein universeller Wert  $R_W = 2$  [Wilson75]. Für eine isotrope Fermi-Flüssigkeit mit lokaler Selbstenergie kann gezeigt werden, dass  $R_W < 2$  bleibt [Engelbrecht95]. Experimentell findet man bei SF-Systemen, die sich durch um bis zu hundertfach erhöhte Werte für  $\gamma$  und  $\chi_0$  gegenüber den Vorhersagen aus Bandstrukturrechnungen auszeichnen, tatsächlich meist ein Wilson-Verhältnis in der Größenordnung 1 mit Werten zwischen 0.3 bis 2. Dabei beobachtet man den Trend zu höherem  $R_W$ , wenn man von supraleitenden über nichtmagnetische zu magnetischen SF-Systemen übergeht [Stewart84]. Trägt man  $R_W$  gegen  $\chi_0$  auf, so spiegelt sich dies in einem Anstieg des Wilson-Verhältnisses mit zunehmender Spinsuszeptibilität wieder [von Nidda03] (Abbildung 7.1). Das Wilsonverhältnis bietet eine Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen einer Zunahme der effektiven Masse aufgrund einer erhöhten Zustandsdichte und dem Einfluss von starken Spinfluktuationen, die eine Zunahme von  $\chi_0$  über den Stoner-Mechanismus bewirken.

Ein Wilson-Verhältnis deutlich größer als 1 ist oft Indiz für stark erhöhte ferromagnetische Korrelationen. So finden Ikeda *et al.* im metallischen  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_4$  ein  $R_W \gtrsim 10$  und interpretieren dies als nahezu ferromagnetischen Paramagnet, zumal dieses System unter Einfluss von hydrostatischem Druck einen Übergang in eine ferromagnetische Phase durchläuft [Ikeda00].

Eine weitere empirische Kenngröße definiert man aus dem Widerstandskoeffizienten  $A$  und dem Sommerfeldkoeffizienten: Das **Kadowaki-Woods-Verhältnis**

$$R_{KW} \equiv \frac{A}{\gamma^2} \sim 10^{-5} \frac{\mu\Omega\text{cm mol}^2}{J^2} \quad (2.13)$$

liegt für nahezu alle SF-Systeme in der Größenordnung  $a_0 \equiv 10^{-5} \mu\Omega\text{cm mol}^2 / J^2$  und damit mehr als eine Zehnerpotenz über dem Wert gewöhnlicher  $d$ -Band Metalle [Kadowaki86]. Aber auch für andere Systemklassen wie z.B. Laves-Phasen-Verbindungen [Gratz95, Fukamichi04] oder metallische Spinelle wie  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  [Urano00] wurde das Kadowaki-Woods-Verhältnis bestimmt und sein universelles Verhalten bestätigt. Theoretische Beschreibungen auf Grundlage von Spinfluktuationsmodellen liefern einen gemeinsamen Erklärungsansatz für die experimentellen Befunde [Takimoto96, Continentino00].

### 2.3. Schwere-Fermionen-Systeme und Kondo-Effekt

Eine der in dieser Arbeit diskutierten Ursachen für das Auftreten eines deutlich erhöhten Sommerfeldkoeffizienten in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  basiert auf dem Kondo-Effekt, der die Grundlage für die Erklärung der physikalischen Eigenschaften in der seit

über 30 Jahren intensiv erforschten Materialklasse der Schwere-Fermionen(SF)-Systeme darstellt. Diese intermetallischen Verbindungen enthalten – im Gegensatz zum hier untersuchten  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  – Elemente mit nicht abgeschlossenen  $4f$ - und  $5f$ -Schalen und besitzen daher lokale magnetische Momente, mit denen die Leitungselektronen in Wechselwirkung treten. Während bei hohen Temperaturen die magnetischen Eigenschaften von den lokalisierten magnetischen Momenten dominiert werden und sich beispielsweise in einem Curie-Weiss-Verhalten der DC-Suszeptibilität äußern, wechselt ein SF-System beim Unterschreiten einer charakteristischen Temperatur  $T^*$ , die üblicherweise zwischen  $5\text{ K}$  und  $50\text{ K}$  liegt [Grewe91], in einen kohärenten Zustand. Dieser lässt sich gut durch das Fermi-Flüssigkeitsmodell beschreiben und zeichnet sich durch extrem erhöhte Quasiteilchenmassen aus. Ursache dafür ist der Kondo-Effekt.

In seiner einfachsten Form wurde das Einzelionen-Kondo-Modell zur Beschreibung von einzelnen magnetischen Störstellen in einem unmagnetischen Metall entwickelt (z.B.  $\text{LaCe}_x$  oder  $\text{CuFe}_x$  mit  $x \ll 1$ ). Die Wechselwirkung der Spins von Leitungselektronen mit denen der magnetischen Störstellen führt beim Unterschreiten der "Kondo-Temperatur"  $T_K$  zu einer abschirmenden Wolke aus spinpolarisierten Leitungselektronen im Bereich um die Störstelle. Für die Energieabsenkung einer magnetischen Störstelle liefert das Einzelionen-Kondo-Modell eine Abhängigkeit der Form

$$E_K = k_B \cdot T_K \propto \epsilon_F \cdot e^{-\frac{1}{\mathcal{D}(\epsilon_F) \cdot |J|}}. \quad (2.14)$$

Dabei bezeichnet  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $\epsilon_F$  die Fermi-Energie,  $\mathcal{D}(\epsilon_F)$  die Zustandsdichte am Fermi-Niveau und  $J < 0$  die Austauschwechselwirkung zwischen  $f$ - und Leitungselektronen. Die Kopplung zwischen den itineranten Leitungs- und stark lokalisierten  $f$ -Elektronen bewirkt zudem eine resonanzartige Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermi-Kante (Abrikosov-Suhl-Resonanz) und ist verantwortlich für die großen effektiven Massen  $m^*$  der Ladungsträger in SF-Systemen.

Eine zufriedenstellende Beschreibung der Tieftemperatureigenschaften von SF-Systemen gelingt jedoch erst durch Berücksichtigung der gitterperiodischen Anordnung der magnetischen "Störstellen" (Kondo-Gitter-Modell). Die mit  $r^3$  abklingende RKKY-Wechselwirkung<sup>1</sup> [Ashcroft87] führt über die Spinpolarisation der Leitungselektronen zur Kopplung benachbarter lokalisierter magnetischer Momente und kann zur Bildung langreichweitiger magnetischer Ordnung führen. Ihre Stärke wird ebenfalls mit der im Einzelionen-Kondo-Modell verwendeten Austauschwechselwirkung beschrieben:

$$E_{RKKY} = k_B \cdot T_{RKKY} \propto \mathcal{D}(\epsilon_F) \cdot \epsilon_F, \quad (2.15)$$

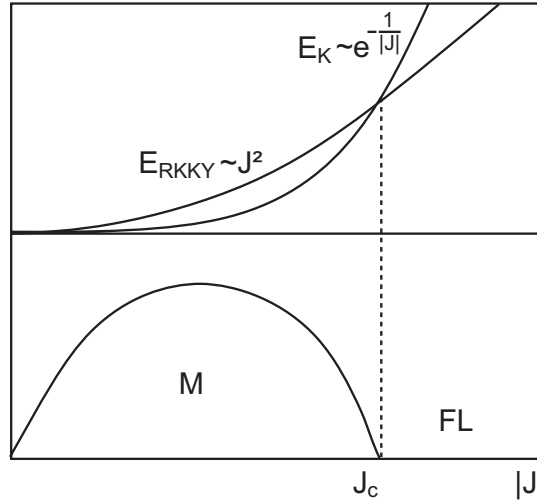
Die in SF-Systemen auftretende Konkurrenz zwischen Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung entscheidet über die Form des Grundzustands. Für kleine Werte von  $|J|$  dominiert die RKKY-Wechselwirkung und führt unterhalb einer der

<sup>1</sup>Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida-Wechselwirkung

Kondo-Temperatur entsprechenden Kohärenztemperatur  $T^*$  zu (meist antiferro-) magnetischer Ordnung. Für große Werte von  $|J|$  dominiert der unmagnetische Kondo-Grundzustand, in dem nur kurzreichweitige magnetische Korrelationen beobachtet werden und der mit dem Modell der Fermi-Flüssigkeit angemessen beschrieben wird. Eine einfache schematische Darstellung für die Abhängigkeit der magnetischen Ordnungstemperatur von der Austauschwechselwirkung  $|J|$  geht auf Doniach zurück (Abbildung 2.1 unten) [Doniach77]. Der genaue analytische Zusammenhang zwischen  $T^*$  und  $T_K$  ist noch nicht bekannt.

Das experimentelle Verhalten von SF-Systemen wird charakterisiert durch die Kohärenztemperatur  $T^*$ , unterhalb der drastische Änderungen beispielsweise in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands  $\rho(T)$ , der spezifischen Wärme  $C_p(T)$  und der magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T)$  stattfinden: Während in gewöhnlichen Metallen der elektrische Widerstand bei Raumtemperatur Werte von  $1\text{--}10\,\mu\Omega\text{cm}$  beträgt, zu tiefen Temperaturen monoton abfällt und in einen konstanten Restwiderstand mündet, liegt der Raumtemperaturwert von SF-Systemen bei höheren Werten ( $\approx 100\,\mu\Omega\text{cm}$ ), bleibt beim Abkühlen nur schwach temperaturabhängig oder steigt sogar an, verläuft dann über ein Maximum bei der charakteristischen Temperatur  $T^*$ , um bei tiefen Temperaturen steil abzufallen. Für  $T \ll T^*$  folgt der Widerstand einer quadratischen Temperaturabhängigkeit  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$  mit sehr großem Widerstandskoeffizienten  $A$ .

Der Sommerfeldkoeffizient des linearen elektronischen Anteils der spezifischen Wärme ist in normalen Metallen temperaturunabhängig und in der Größenordnung von  $1\text{ mJ/mol K}^2$ . Dagegen steigt  $\gamma(T) := C_p(T)/T$  in SF-Systemen im Bereich der charakteristischen Temperatur  $T^*$  stark an, um schließlich für  $T \ll T^*$  auf einem sehr hohen Niveau von  $\sim J/\text{mol K}^2$  zu sättigen. Als SF-System bezeichnet man einer willkürlichen Festlegung folgend eine Verbindung dann, wenn  $\gamma \gtrsim 400\text{ mJ/mol K}^2$  [Stewart84]. Diese stark überhöhten  $\gamma$ -Werte deuten im Bild einer Fermi-Flüssigkeit gemäß Gleichung 2.8 auf Quasiteilchen extrem hoher effektiver Masse  $m^*$  hin und sind für die Begriffsbildung "Schwere-Fermionen" ver-



**Abbildung 2.1:** Abhängigkeit der Kopplungsstärken von RKKY-Wechselwirkung und Kondo-Effekt vom Austauschintegral  $|J|$  (oben). Darunter Phasendiagramm für das Kondo-Gitter mit Bereichen magnetischer Ordnung (M) und Fermi-Flüssigkeitsverhalten (FL).



antwortlich.

Die magnetische Suszeptibilität erfährt ebenfalls eine Änderung ihrer Temperaturabhängigkeit bei  $T^*$ . Während bei hoher Temperatur ein Curie-Weiss-artiges Verhalten lokalisierter magnetischer Momente vorliegt, findet bei  $T^*$  ein Abflachen von  $\chi(T)$  statt, um bei tiefen Temperaturen  $T \ll T^*$  auf einem konstanten Wert zuzustreben, der die Spinsuszeptibilität normaler pauli-paramagnetischer Metalle um mehrere Größenordnungen übersteigt. Auch hier lässt sich das experimentelle Verhalten auf die erhöhte Zustandsdichte am Fermi-Niveau zurückführen und aus der Massenerhöhung der Quasiteilchen einer Fermi-Flüssigkeit begründen, die über Messungen des de Haas-van Alphen Effekts sogar direkt nachweisbar ist [Reinders86].

## 2.4. Geometrische Frustration

Eine weitere mögliche Ursache für das Auftreten hoher Sommerfeldkoeffizienten in der spezifischen Wärme beruht auf starken Spinfluktuationen, wie sie trotz starker magnetischer Wechselwirkung verbleiben, wenn Frustrationseffekte der Ausbildung einer langreichweitigen magnetischen Ordnung beim Abkühlen entgegenwirken. Für die Austauschwechselwirkung zweier Spins lautet der Hamiltonoperator

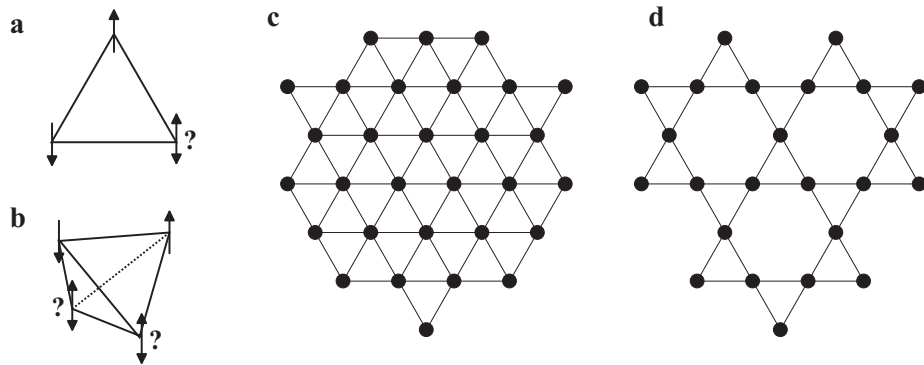
$$\hat{H} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (2.16)$$

Die Energie wird also minimiert für kollineare Spinausrichtung – parallel für ferromagnetische Kopplung ( $J > 0$ ), antiparallel für antiferromagnetische Kopplung ( $J < 0$ ). Geometrische Frustration liegt vor, wenn die lokale Topologie des Gitters die gleichzeitige Erfüllung aller Nächster-Nachbar-Wechselwirkungen verhindert. Das einfachste Beispiel ist eine Anordnung dreier antiferromagnetisch wechselwirkender Ising-Spins auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks: Es gibt offensichtlich keine Spinkonfiguration, in der nicht mindestens eine ferromagnetische Ausrichtung zweier Spins auftritt (Abbildung 2.2). Diese Problematik bleibt erhalten, wenn die gesamte Ebene als Netzwerk von kanten- oder eckenverknüpften Dreieckselementen ausgefüllt wird (Dreiecksgitter sowie Kagome-Gitter). Das dreidimensionale Analogon zum Kagome-Gitter stellt ein eckenverbundenes Tetraedernetzwerk dar, wie es in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  vom Untergitter mit den Wyckoff-Positionen 16c oder 16d auftritt (Abbildung 4.2 links). Neben den Spinellen sind dies auch die Pyrochlor-Verbindungen, woraus sich die Bezeichnung für diesen Typ eines frustrierten dreidimensionalen Gitters ableitet (Pyrochlorstruktur).

Eine unmittelbare Folge der Unerfüllbarkeit aller Wechselwirkungen ist der hohe Entartungsgrad des Grundzustands, der aus der makroskopischen Anzahl aller möglichen Spinanordnungen mit minimaler Gesamtenergie resultiert.

Aus experimenteller Sicht manifestiert sich Frustration in der starken Erniedrigung einer magnetischen Phasenübergangstemperatur oder sogar der vollständigen Unterdrückung einer magnetisch geordneten Phase bis zu tiefsten Temperaturen. Als Maß für die Stärke der Frustration hat sich das Verhältnis der Curie-Weiss-Temperatur  $\theta_{CW}$  zur magnetischen Ordnungstemperatur  $T_c$  etabliert. Während in gewöhnlichen magnetischen Materialien der Frustrationsparameter  $\theta_{CW}/T_c$  im Fall ferromagnetischer Ordnung nahezu identisch 1 ist, liegt er für antiferromagnetische Materialien im Bereich  $2 < \theta_{CW}/T_c < 5$ . Als magnetisch frustriert wird ein System bezeichnet, falls der Frustrationsparameter größer als 10 wird.

Tritt trotz geometrischer Frustration ein magnetischer Phasenübergang auf, so bilden sich oft nicht-kollineare Spinkonfigurationen aus. Beispiel hierfür ist die Anordnung der Spins auf einem Dreieck derart, dass alle Spins entweder ins Zentrum eines Dreiecks gerichtet sind oder aus ihm heraus – gegeneinander also um jeweils  $120^\circ$  verkippt sind. Während zahlreiche quasi-zweidimensionale Strukturen auf Basis des Kagome-Gitters tatsächlich solche Spinkonfigurationen ausbilden, ist nur ein Pyrochloresystem bekannt, in dem die Spins die analoge dreidimensionale Anordnung einnehmen (py-FeF<sub>3</sub> [Ferey86]). Stattdessen bilden sich beim Auftreten magnetischer Ordnung oft sehr komplexe Spinkonfigurationen aus, für die die frustrationsaufhebende Wirkung von Übernächsten-Nachbar-Wechselwirkungen verantwortlich gemacht wird. Die meisten Pyrochlor-Systeme zeigen jedoch keinen magnetischen Phasenübergang. Dies entspricht auch theoretischen Schlussfolgerungen, wonach bei Berücksichtigung von ausschließlich Nächster-Nachbar-Wechselwirkung keine langreichweitige magnetische Ordnung erwartet wird und Spinfluktuationen bis zu tiefsten Temperaturen erhalten bleiben [Greedan01]. Ein derartiger Grundzustand wird als "Spin-Flüssigkeit" oder auch als "kooperativer Paramagnet" bezeichnet. Er wird häufig im Zusammen-



**Abbildung 2.2:** Geometrische Frustration im Dreieck (a) und Tetraeder (b). Frustrierte zweidimensionale Gitter als ebene Fortsetzung über gemeinsame Kanten (Dreiecksgitter (c)) oder Ecken (Kagome-Gitter (d)).

hang mit  $S = 1/2$ -Systemen diskutiert, die wegen des kleinen Spins und fehlenden Anisotropien ausgeprägte Quantenfluktuationen aufweisen. Der Spezialfall eines Ising-Spin-Systems auf einem dreiecksbasierten Gitter wird auch als "Spin-Eis" bezeichnet. Falls die Spinfluktuationen nicht bis zu tiefsten Temperaturen erhalten bleiben und bei Unterschreiten einer charakteristischen Temperatur in einer zufälligen Konfiguration einfrieren, spricht man von einem "Spin-Glas". Kleine Energieunterschiede zwischen den experimentell erreichbaren Zuständen sind dann Ursache für Hystereseeffekte, wie sie sich in deutlich unterschiedlichen Temperaturverläufen der magnetischen Suszeptibilität bei Abkühlen mit bzw. ohne Magnetfeld äußern.

Für weiterführende Darstellungen zur Frustrationsproblematik sei verwiesen auf [Greedan01], [Ramirez00], [Siddharthan99], [Yamashita00] oder [Bramwell01].

## 2.5. Ladungsdichtewellen

Ladungsdichtewellen (LDW) treten in einer Vielzahl anorganischer und organischer Metalle auf. Vergleichbar zur Ausbildung von magnetischen oder supraleitenden Grundzuständen stellen sie ein weiteres Ordnungsphänomen dar, das beim Abkühlen unter eine charakteristische Phasenübergangstemperatur auftritt und nahezu ausschließlich in quasi-eindimensionalen Materialien zu beobachten ist [Grüner94, Thorne96].

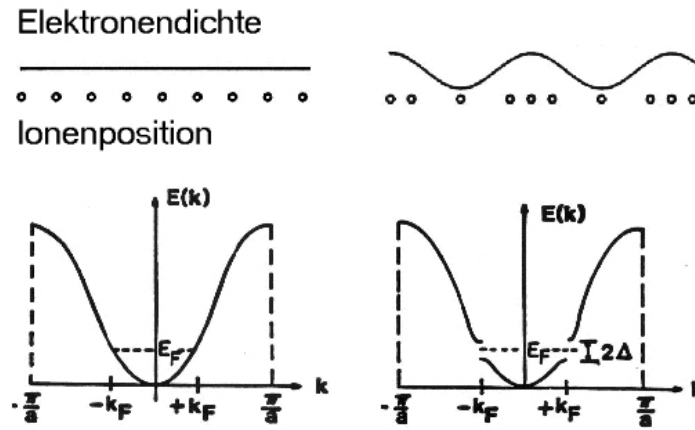
Als Ladungsdichtewelle wird eine Modulation der Leitungselektronendichte und einer damit einhergehenden Verschiebung der Atomrümpfe mit demselben Wellenzahlvektor bezeichnet:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \cos(2k_F r + \phi) \quad (2.17)$$

Die Wellenlänge  $\lambda$  der Modulation ist dabei über die Beziehung  $\lambda = \pi/k_F$  an den Fermi-Impuls  $k_F$  geknüpft.

Ein Mechanismus für die Ausbildung einer LDW wurde bereits 1955 von Peierls vorgeschlagen. Er konnte zeigen, dass eine metallische, atomare Kette instabil gegenüber einer Modulation der Atompositionen mit  $\lambda = \pi/k_F$  ist und daher eindimensionale metallische Systeme beim Abkühlen einen Phasenübergang zweiter Ordnung durchlaufen (Peierls-Übergang) [Peierls55]. Die periodische Gittermodulation bewirkt im Bandbild eine neue Brillouinzonengrenze bei genau der Wellenzahl, die besetzte von unbesetzten elektronischen Zuständen trennt. Die sich ausbildende Bandlücke bewirkt dann über eine Absenkung besetzter und eine Anhebung unbesetzter Zustände einen Netto-Energiegewinn des Leitungselektronensystems, das mit der Größe der Energielücke und der Anzahl absenkbarer elektronischer Zustände linear skaliert. Die Größe der Energielücke wird eingeschränkt durch den Aufwand elastischer Energie der Gitterdeformation, die von zweiter Ordnung in der Modulationsamplitude ist und daher für hinreichend kleine Werte stets vernachlässigbar gegenüber dem elektronischen Energiegewinn

wird. Bei zunehmender Temperatur reduzieren thermische Anregungen der Leitungselektronen über die Energielücke hinweg den elektronischen Energiegewinn, bis der Aufwand an elastischer Energie für die Gittermodulation nicht mehr überkompensiert wird. Knapp oberhalb der Phasenübergangstemperatur äußert sich die Gitterinstabilität in einem "Aufweichen" der zur statischen Gittermodulation gehörenden Phononenmode. Diese starke Elektron-Phonon-Kopplung ist durch Änderungen im niederenergetischen Anregungsspektrum nachweisbar, beispielsweise mit inelastischer Neutronenstreuung.



**Abbildung 2.3:** LDW als gekoppelte Modulation der Leitungselektronendichte und der Atompositionen. Die LDW mit Wellenlänge  $\lambda = \pi/k_F$  reduziert die elektronische Energie durch Ausbildung einer Energielücke an der Fermikante ("Peierls-Instabilität").

Während bei ideal eindimensionalen Metallen alle Zustände am Fermi-Niveau von der Energieabsenkung profitieren, sind bei zwei- und dreidimensionalen Strukturen nur noch diejenigen Teile der Fermifläche instabil gegenüber der Gittermodulation einer LDW, die sich durch den zugehörigen "Nesting"-Vektor im erweiterten Zonenschema aufeinander abbilden lassen. Dieses Nesting-Kriterium stellt eine starke Einschränkung dar und bewirkt, dass nur wenige reale Systeme Ladungsdichtewellen ausbilden. Dabei handelt es sich nahezu ausschließlich um quasi eindimensionale Metalle [Grüner94, Thorne96]. Als zweidimensionale Ausnahme werden Schichtsysteme wie z.B. die Molybdän-Bronzen  $\text{AMo}_6\text{O}_{17}$  ( $A = \text{K}, \text{Na}_{0.9}$ ), Wolfram-Bronzen  $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ , sowie organische Verbindungen wie  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ReO}_4$  diskutiert [Breuer96]. Das einzige dreidimensionale System (neben  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ) ist elementares  $\alpha$ -Uran, das bei Raumtemperatur eine orthorhombische Einheitszelle besitzt und der Symmetriegruppe  $Cmcm$  ( $D_{2h}^{17}$ ) zugeordnet wird [van Smaalen87].

Zum experimentellen Nachweis einer LDW werden neben der notwendigen Identifikation einer Überstruktur meist Besonderheiten im Ladungstransport her-

angezogen. Die mit der Ausbildung der LDW verbundene Bandlücke verhindert niederenergetische Anregungen einzelner Elektronen und bewirkt bei kleinen angelegten Feldstärken isolierendes Verhalten. Jedoch kann ab einer hinreichend großen elektrischen Feldstärke ein kollektiver Ladungstransport stattfinden, der auf der Bewegung der gesamten LDW durch den Kristall beruht und für einige ungewöhnliche Transportphänomene verantwortlich ist. Neben Nichtlinearitäten in der Strom-Spannungs-Charakteristik sowie Strom- bzw. Spannungsoszillationen können verschiedene Phänomene beobachtet werden, die aus einer Vielzahl metastabiler Zustände nahe dem Grundzustand der LDW resultieren. Dazu zählen Hysteresen in thermischen und elektrischen Eigenschaften, die auf verschiedene Konfigurationen von Deformationen der LDW zurückgeführt werden [Heinz99]. Sie setzen eine gewisse Konzentration an Gitterdefekten voraus, die als Pinning-Zentren für die LDW dienen und eine Potentialbarriere für das Einsetzen des kollektiven Ladungstransports darstellen.

Im Gegensatz zu niedrigdimensionalen LDW-Systemen bleibt das hier untersuchte  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  jedoch auch in den LDW-Phasen metallisch. Daher sind die notwendigen Feldstärken im Inneren der Probe nicht realisierbar, so dass die nicht-linearen elektrischen Effekte als unmittelbare Nachweismöglichkeit einer LDW ausscheiden.



## 3. Experimentelle Ausstattung

### 3.1. Experimentelle Methoden

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick der experimentellen Voraussetzungen gegeben, die zur Probencharakterisierung und für weiterführende Messungen der physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise dem elektrischen Widerstand eingesetzt wurden.

#### 3.1.1. Röntgendiffraktometrie

##### Pulverdiffraktometrie

Alle polykristallinen Proben - meist auch die Zwischenprodukte bei wiederholtem Sintern - wurden standardmäßig mittels Pulverröntgendiffraktometrie charakterisiert. Dies geschieht in erster Linie, um Fremdphasen nachweisen oder ausschließen zu können sowie den Reaktionsfortschritt zu kontrollieren. Für diese Messungen stand ein Röntgendiffraktometer<sup>1</sup> in Bragg-Brentano-Geometrie und monochromatisierter Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $U = 40 \text{ kV}$ ,  $I = 40 \text{ mA}$ ) zur Verfügung.

Darüberhinaus fanden Pulverdiffraktionsmessungen in Transmission an einem Synchrotron statt. Rietveld-Verfeinerungen der gewonnenen Spektren liefern neben den strukturellen Parametern - Symmetriegruppe und Gitterparameter - auch Besetzungs- und Auslenkungsfaktoren, die Rückschlüsse auf Stöchiometrie und Unordnungseffekte unterschiedlicher Gitterplätze zulassen. Voraussetzung ist eine hohe Qualität des Röntgendiffraktogramms, das durch die hohe Intensität und Brillanz der monochromatisierten Synchrotronstrahlung ( $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$ ) gewährleistet wird.

##### Einkristalldiffraktometrie

Temperaturabhängige Einkristall-Röntgendiffraktometrie wurde mit einem hochauflösendem Vierkreisdiffraktometer durchgeführt.<sup>2</sup> Es nutzt monochromatisierte K $\alpha$ -Strahlung einer Molybdän-Drehanode und einen Image-Plate-Detektor

---

<sup>1</sup>Modell: Seifert 3003TT

<sup>2</sup>Messungen wurden durchgeführt von G. Eickerling, Lehrstuhl für chemische Physik und Materialwissenschaften, Universität Augsburg

zur Detektion der Röntgenreflexe bis zu einem maximalen Beugungswinkel von  $2\theta = 60.4^\circ$ .

Der Einkristall befindet sich am Ende eines Kaltfingers eines Closed-Cycle  $^4\text{He}$ -Kryostats, mit dem eine Minimaltemperatur von ca.  $4\text{ K}$  erreicht werden kann, sofern der Kaltfinger im Hochvakuum betrieben wird. Als abschließendes Vakuumgefäß im Bereich des Strahlengangs durch den Einkristall dient ein Beryllium-Becher. Durch die Materialwahl niedriger Ordnungszahl werden Intensitätsverluste der Röntgenstrahlung durch diese Gefäßwand möglichst gering gehalten. Die unvermeidbaren Zusatzreflexe durch den Beryllium-Becher können für jede Winkелеinstellung des Kristalls durch Abzug einer Referenzmessung nahezu vollständig eliminiert werden, bei welcher der Einkristall über einen Piezo-Antrieb am Ende des Kaltfingers aus dem Primärstrahl entfernt wird (vgl. Abbildung 5.12).

#### Laue-Verfahren

Das Laue-Verfahren stellt eine schnelle und einfache Möglichkeit zur Einkristall-Charakterisierung dar. Dabei wird polychromatische Röntgenstrahlung einer Labor-Röntgenquelle<sup>3</sup> zu einem dünnen Strahl abgeblendet und der Kristall in den Strahlengang gebracht. Fotopapier zwischen Röntgenquelle und Probe wird von den rückgestreuten Bragg-Reflexen belichtet. Die Eindringtiefe eines  $40\text{ keV}$ -Röntgenstrahls liegt im  $\mu\text{m}$ -Bereich und damit um mehrere Größenordnungen über der Gitterkonstante von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ .

Laue-Aufnahmen eignen sich beispielsweise, um Verzwillingungen eines Kristalls nachzuweisen, die sich in einer Überlagerung zweier Laue-Diffraktogramme unterschiedlicher Symmetrieachsen und -orientierungen äußern. Für Experimente, die empfindlich von der Kristallorientierung abhängen (richtungsabhängiger Transport, Quantenoszillationen), lassen sich durch Vergleich der Aufnahmen mit Simulationen ("LaueX" [Soyer96]) die Kristalle relativ rasch orientieren und präparieren. Dazu wird der Kristall auf dem Goniometer der Laue-Kamera nach erfolgter Optimierung der Winkелеinstellungen auf eine Drahtsäge transferiert und die gewünschten Schnittflächen erzeugt.

#### 3.1.2. Element-Analyse: EDX & ICP

##### EDX

Eine mikroskopische und oberflächenempfindliche Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ist EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis). Sie wurde an einem Rasterelektronenmikroskop<sup>4</sup> mit den dafür notwendigen Erweiterungskomponenten<sup>5</sup> durchgeführt. Zur Anregung wurden Elektronen mit Ener-

---

<sup>3</sup>Firma Philips, Modell PW1830 mit Cu-Anode,  $U = 30\text{ kV}$ ,  $I = 30\text{ mA}$

<sup>4</sup>Modell: LEO GEMINI DSM 982

<sup>5</sup>EDX-System: OXFORD INSTRUMENTS INCAEnergy



gie von  $20\text{ keV}$  verwendet. Die quantitative Auswertung der EDX-Spektren basiert auf numerischen Simulationen von Röntgenspektren. Die Kalibrierung erfolgt über die Messung einer hochreinen Kobalt-Probe. Die Nachweisgrenze für Fremdelemente liegt bei etwa  $0.1\%$ .

Alle Einkristalle wurden so auf den Probenhaltern angebracht, dass mindestens eine ihrer gewachsenen glatten Oberflächen senkrecht vom Elektronenstrahl abgerastert wurde. Es wurde stets ein vergleichbar großer Flächenbereich ( $\approx 0.1 \times 0.1\text{ mm}^2$ ) gemessen, zu Kontrollzwecken auch an verschiedenen Stellen der Oberfläche. Da sich keine merklichen Schwankungen für verschiedene Arbeitsbereiche einer Probenoberfläche zeigten, wurde der Mittelwert gebildet und zu einem Datenpunkt zusammengefasst. Deutlich größere Abweichungen ergaben sich nur dann, wenn schräge oder vertieft abgeschattete Flächen untersucht wurden. Diese Daten wurden dann verworfen. Da Polykristalle keine glatten Flächenbereiche aufweisen, sind systematische Fehler naturgemäß stärker ausgeprägt. Die einzelnen Datenpunkte wurden aber ebenfalls über einen Mittelungsprozess aus Flächenscans ermittelt. Ortsaufgelöstes "Mapping" der Elementverteilungen erlaubt darüberhinaus Rückschlüsse auf Inhomogenitäten und die Verteilung unterschiedlicher Phasen (vgl. Anhang A).

## ICP

Eine weitere Methode zur Elementanalyse ist die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma, kurz "ICP" genannt (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). Diese wurde mit einem kommerziellen Gerät durchgeführt.<sup>6</sup> Dazu wurden einige der zuvor mit EDX untersuchten Kristalle gewogen und anschließend in Königswasser ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ ) aufgelöst. Die daraus gewonnenen Spektren wurden mit denjenigen aus Normlösungen verglichen und so quantitativ ausgewertet. Eine Schwierigkeit bestand dabei in der Bestimmung der Schwefelkonzentration, die sich aufgrund des Grenzbereichs der Spektrometeroptik für die Emissionslinien dieses Elements nur mit relativ großer Fehlertoleranz von  $3\%$  ermitteln ließ. Außerdem lassen sich aufgrund der Verwendung von Königswasser grundsätzlich keine Aussagen zu Verunreinigungen der Proben mit Chlor machen.

### 3.1.3. Elektrischer Widerstand

Zur Bestimmung des elektrischen Widerstands der hier untersuchten metallischen und daher sehr niederohmigen Proben ( $\sim m\Omega$ ) ist eine Vierpunktmethode erforderlich. Dadurch können die Zuleitungs- und Kontaktwiderstände eliminiert werden, die bei einer Zweipunktmethode den Gesamtwiderstand dominieren würden ( $\sim \Omega$ ). Dennoch ist es ratsam, niedrige Kontaktwiderstände zu realisieren, um

---

<sup>6</sup>Messungen wurden durchgeführt von Dr. K. Tröster, Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften, Universität Augsburg

das Rauschen zu verringern. Zur Kontaktierung größerer zumeist polykristalliner Proben standen Probenhalter mit verschiebbaren Kupferklemmen zur Verfügung, deren Anpressdruck variabel einstellbar ist und mit denen im Allgemeinen die niedrigsten Kontaktwiderstände erzielt werden können. Da die untersuchten Einkristalle jedoch meist Abmessungen im Submillimeterbereich hatten, konnten diese Klemmen nicht mehr präzise genug um die Probe herum arrangiert werden, ohne sich gegenseitig zu berühren. Als Alternative wurde die Kontaktierung mittels geglühter und daher plastisch verformbarer Platindrähtchen (Durchmesser  $40\text{ }\mu\text{m}$ ) durchgeführt, die nach – mitunter mühsamer – manueller Platzierung mit Leitsilber auf der Probe fixiert wurden. Leichtes Aufrauen der meist spiegelnden Einkristalloberflächen verbessert dabei die Haftung und reduziert den Kontaktwiderstand zum Teil erheblich.

Der spezifische Widerstand unterscheidet sich vom gemessenen Widerstand durch den Geometriefaktor, der sich für stäbchenförmig präparierte Proben aus den Abmessungen der Querschnittsfläche  $A$  und dem Abstand  $l$  des Spannungsabgriffs ergibt.

$$\rho = \frac{A}{l} R, \quad (3.1)$$

Vorausgesetzt wird dabei eine homogene Stromdichte durch den Probenquerschnitt, die durch großflächige Stromkontakte an den Stirnflächen der stäbchenförmigen Probe verbessert werden kann. Aufgrund der geringen Abmessungen und dem zusätzlichen Schwund an Probenmaterial bei dem nicht risikolosen Zurechtsägen oder -schleifen wurde für die große Anzahl (ca. 20) der untersuchten einkristallinen Proben auf die Bestimmung des Geometriefaktors verzichtet.<sup>7</sup> Da dieser mit bis zu 20 % den Fehler im spezifischen Widerstand dominiert, ist für die Vergleichbarkeit der Messungen ohnehin die verbreitete Normierung auf den Raumtemperaturwiderstand erforderlich.

Das zentrale Instrument der Messelektronik ist ein Lock-In-Verstärker<sup>8</sup>, dessen Oszillatorausgang als Spannungsquelle für den Probenstrom genutzt wird. Über einen zwischengeschalteten Vorwiderstand von  $1\text{ k}\Omega$  wird zum einen der Anstieg des Probenstroms beim Abkühlen der kupfernen Zuleitungen im Kryostat stark unterdrückt, zum anderen erlaubt ein Spannungsabgriff über diesem wohldefinierten Vorwiderstand die Bestimmung der Größe des Probenstroms, der zur korrekten Widerstandsbestimmung notwendig ist. Als AC-Methode und aufgrund der im Frequenzspektrum sehr schmalbandigen Filtercharakteristik eignet sich die Lock-In Technik hervorragend, um Offset- und Rauschspannungen weitgehend zu unterdrücken. Eine sorgfältige Leitungsführung mit mehrfach abgeschirmten und paarweise verdrehten Drähtchen sowie die Verwendung rauscharmer Trafo-Vorverstärker erlaubt eine Auflösung von unter  $1\text{ nV}$  für den Spannungsabgriff über der Probe.

---

<sup>7</sup>Eine Ausnahme hiervon stellt die in Kapitel 6.4.2 untersuchte Probe mit  $A/l = 0.012\text{ cm}$  dar.

<sup>8</sup>Firma Stanford Research Instruments, Modell SR 830

### 3.1.4. Hall-Effekt

Zur Messung des Hall-Effekts ist eine definierte Geometrie der Probe Voraussetzung, wobei eine dünne und breite Stäbchenform die Stromdichte und damit die Hall-Spannung maximiert. Die Messung des Hall-Effekts wurde bisher nur an einer polykristallinen Probe durchgeführt, da die Positionierung der Hall-Abgriffe im Hinblick auf ein minimales Offset-Signal nur mit einer Klemmen-Technik ausreichend genau abgeglichen werden kann. Nach Messung des Hall-Widerstands  $\rho_{xy}$  als Funktion des Magnetfelds in beiden Feldrichtungen ( $+B$  und  $-B$ ) wurden durch Antisymmetrisierung die Magnetwiderstandsanteile im Messsignal eliminiert

$$\rho_{xy}(B) = \frac{\rho_{xy}(+B) - \rho_{xy}(-B)}{2}, \quad (3.2)$$

Bei linearer Feldabhängigkeit von  $\rho_{xy}(B)$  ergibt sich die Hall-Konstante  $R_H$  unmittelbar aus dessen Steigung. Für das notwendige Magnetfeld stand ein kommerzielles supraleitendes Magnetsystem<sup>9</sup> mit maximalem Feld von  $15\text{ T}$  zur Verfügung.

### 3.1.5. Magnetische Suszeptibilität

Messungen der magnetischen DC-Suszeptibilität erfolgten in einem SQUID-Magnetometer (Superconducting QUantum Interference Device)<sup>10</sup>, das die statische Magnetisierung  $M$  der Probe bei konstant angelegtem Magnetfeld  $B$  misst. Bei einer linearen Abhängigkeit der Magnetisierung vom Messfeld ( $M = \chi_{DC}B$ ) ergibt sich die Suszeptibilität aus dem Quotienten der beiden Größen

$$\chi_{DC} = \frac{M}{B} \quad (3.3)$$

Das maximal erreichbare Magnetfeld betrug  $7\text{ T}$ , wobei für Suszeptibilitätsmessungen ein Magnetfeld von  $0.1\text{ T}$  oft ausreichend war. Der zugängliche Temperaturbereich lag zwischen  $2\text{ K}$  und  $400\text{ K}$ .

## 3.2. Externe Parameter

### 3.2.1. Temperatur

Zur Durchführung der Tieftemperaturexperimente standen ein  $^4\text{He}$ -Kryostat<sup>11</sup> und ein kommerzieller  $^3\text{He}$ -Kryostat<sup>12</sup> zur Verfügung, deren minimal erreichbare

---

<sup>9</sup>Firma Oxford Instruments

<sup>10</sup>Firma Quantum-Design, Modell MPMS7

<sup>11</sup>Eigenkonstruktion, Details in [Gerstmeier97]

<sup>12</sup>Firma Oxford Instruments, Modell Heliox

Temperaturen bei  $3.5\text{ K}$  bzw.  $330\text{ mK}$  liegen und den gesamten Temperaturbereich bis oberhalb  $300\text{ K}$  erfassen. Beide Kryostate können dieselben Probenhalter aufnehmen. Der evakuierte Probenraum bietet genügend Platz für den Einbau der Zylinderdruckzelle. Die Standardcharakterisierung im Widerstand erfolgte in der Regel mit dem einfacheren  $^4\text{He}$ -Kryostat, da sich dieser durch einen niedrigen Heliumverbrauch auszeichnet und gleichmäßig hohe Abkühlraten ( $\sim 0.5\text{ K/min}$ ) über den gesamten Temperaturbereich erlaubt. Zur Bestimmung des  $T^2$ -Koeffizienten im elektrischen Widerstand wurde aufgrund seiner niedrigeren Minimaltemperatur der  $^3\text{He}$ -Kryostat eingesetzt.

#### 3.2.2. Druck

Die Anwendung von äußerem Druck erlaubt über die unmittelbare Änderung der Gitterparameter den Überlapp der atomaren Wellenfunktionen und damit die Bandbreiten eines elektronischen Systems zu beeinflussen. Im Gegensatz zur Ausübung inneren Drucks durch Dotierung, bei der stets und insbesondere bei Einkristallen nahe einer Idealstöchiometrie auch massive Änderungen des Unordnungsgrades stattfinden, haben Druckexperimente den entscheidenden Vorteil, an derselben Probe vorgenommen werden zu können und damit auch unabhängig von Änderungen der Ladungsträgerdichte, der Bandfüllung oder Störstellenkonzentration zu sein. Bei anisotropen Systemen bieten Druckexperimente zusätzlich die Möglichkeit, die Kopplung niedrigdimensionaler Strukturelemente zu variieren und damit den Einfluss der Dimensionalität auf die Materialeigenschaften zu bestimmen.

Druckabhängige Widerstandsmessungen wurden in einer Zylinderdruckzelle vorgenommen, die einen maximalen Druck von knapp über  $20\text{ kbar}$  ( $=2\text{ GPa}$ ) zur Verfügung stellt. Ihr zylinderförmiger Mantel aus ausscheidungsgehärteter CuBe-Legierung besitzt eine  $6\text{ mm}$ -Bohrung, die auf einer Seite von einem verschraubbaren und mit elektrischen Durchführungen versehenen Probenhalter verschlossen wird, auf der anderen Seite von einem verschiebbaren Wolframkarbid-Stempel, der nach Positionierung mit Hilfe einer hydraulischen Presse von einer Halteschraube fixiert wird. Weitgehend hydrostatische Bedingungen bis zu tiefen Temperaturen werden durch ein n-Pentan-Isoamyl-Gemisch (1:1) sichergestellt, das von einer Teflonhülse sowie zwei zusätzlichen metallischen Dichtringen am Entweichen aus dem Innenraum der Druckkammer gehindert wird. Die Druckbestimmung erfolgt über die bekannte Druckabhängigkeit des Widerstands eines Manganindrahts [Bridgman40], der ebenfalls im Probenraum Platz findet und über eine 4-Punkt-AC-Methode bestimmt wird.

Weiterführende Details zu Konzept und Konstruktion der hier verwendeten Zylinderdruckzelle finden sich in [Klimm97, Baur96].

## 4. Das System $\text{CuV}_2\text{S}_4$

### 4.1. Kristallstruktur

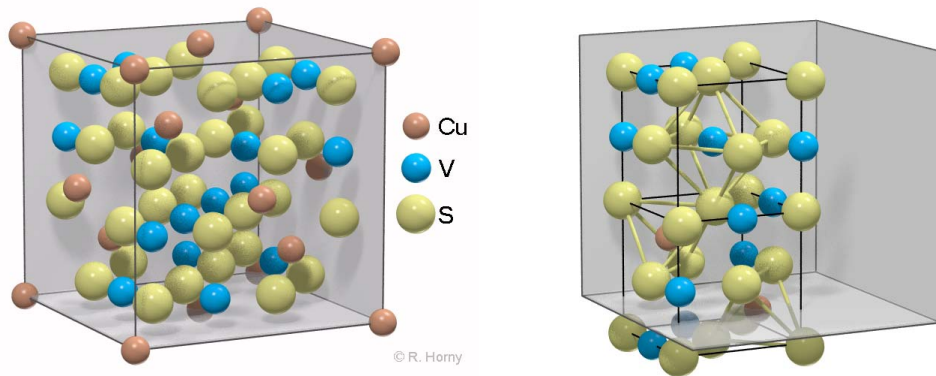
$\text{CuV}_2\text{S}_4$  kristallisiert in der kubischen Spinellstruktur ( $Fd\bar{3}m$ ), die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur 9.81 Å [Tanaka97, Horny04].

Die primitive Einheitszelle enthält zwei Formeleinheiten. Sie wird gebildet aus zwei übereinandergestapelten Würfeln mit flächenzentriert dichter Kugelpackung aus Schwefelanionen. In einem der beiden Würfel ist die zentrale Oktaederlücke mit einem Vanadiumatom besetzt, in dem anderen zwei Tetraederlücken mit je einem Kupferatom. Zusätzlich sind in beiden Würfeln die Hälfte der Kanten mit oktaedrisch koordinierten Vanadiumatomen besetzt (Abbildung 4.1 rechts). Insgesamt sind damit die Hälfte der Oktaederlücken durch Vanadiumionen und ein Achtel aller Tetraederlücken durch Kupferionen ausgefüllt.

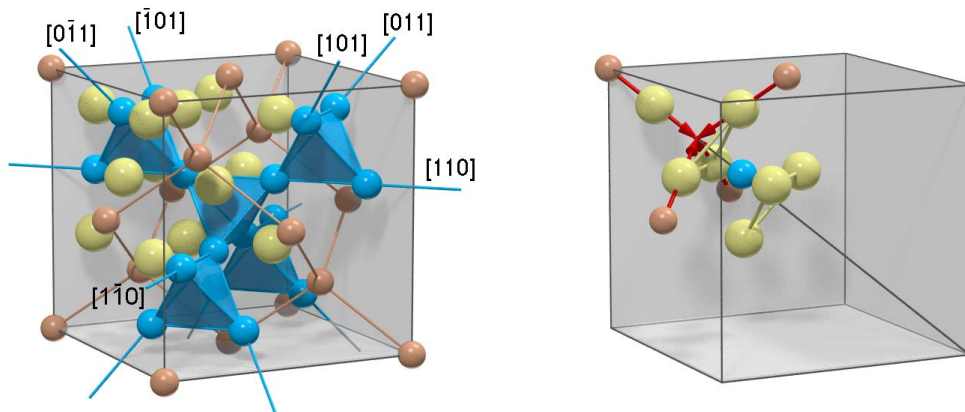
Zur konventionellen Einheitszelle (Abbildung 4.1 links) gelangt man durch alternierende Anordnung der beiden Würfeinheiten als dreidimensionales Schachbrett und Verschieben des Koordinatenursprungs vom Schwefel in das Kupferatom. Blendet man nun einige der 32 Schwefelatome aus, so tritt die Diamantstruktur des Kupfer- und die Pyrochlorstruktur des Vanadiumuntergitters deutlicher hervor (Abbildung 4.2 links). Letztere wird synonym für das dreidimensionale Netzwerk eckenverbundener Tetraeder verwendet und gilt als Prototyp eines dreidimensional geometrisch frustrierten Gitters. Die Kanten dieser Tetraeder bilden Ketten aus Vanadiumatomen, die den Kristall entlang der sechs symmetrieäquivalenten  $[110]$ -Richtungen durchziehen.

Durch die geordnete Besetzung bzw. Vakanz der Oktaeder- und Tetraederplätze mit den entsprechenden Kationen entsteht eine Abweichung des Schwefeluntergitters vom idealen fcc-Gitter. Dies drückt sich im Anionenparameter  $x$  der Wyckoff-Position  $(x,x,x)$  des Schwefels aus. Nur für  $x=0.25$  bilden die Anionen ein perfektes fcc-Gitter. Durch den etwas vergrößerten Wert von  $x=0.256$  [Horny04] in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  wird das Volumen der besetzten Tetraeder-/Oktaederlücke geringfügig vergrößert/verkleinert und so die Unterschiede der Kation-Anion-Abstände verringert ( $d_{\text{Cu-S}} = 2.124$  Å,  $d_{\text{V-S}} = 2.453$  Å). Gleichzeitig erfährt die oktaedrische Vanadiumkoordination aufgrund einer Streckungskomponente in  $[111]$ -Richtung eine Symmetrierniedrigung in Form einer trigonalen Verzerrung (Abbildung 4.2 rechts).

Das Kristallwachstum findet bevorzugt senkrecht zu den  $(111)$ -Oberflächen statt und führt zu oktaedrischer Morphologie gewachsener Einkristalle. In dieser



**Abbildung 4.1:** Spinelstruktur von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ . Links: konventionelle Einheitszelle mit 8 Formeleinheiten; rechts: primitive Einheitszelle als Stapel zweier unterschiedlicher Schwefel fcc-Würfel mit oktaedrischer Vanadium- bzw. tetraedrischer Kupferkoordination.



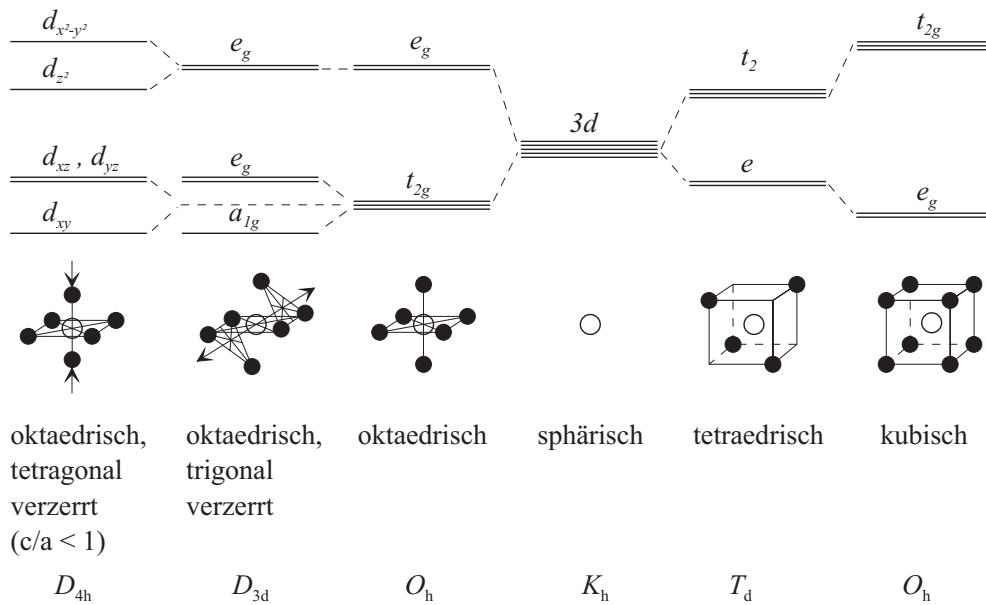
**Abbildung 4.2:** Links: Untergitter im Spinel  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ : Schwefel: leicht verzerrtes fcc-Gitter; Kupfer: Diamantstruktur; Vanadium: eckenverknüpftes Tetraedernetzwerk (Pyrochlorstruktur) bildet Ketten entlang aller  $[110]$ -Richtungen. Rechts: trigonale Verzerrung der oktaedrischen V-Umgebung für Anionenparameter  $x > 0.25$ .

Richtung wechseln sich Schwefellagen der Stapelfolge ABCABC mit zwei Typen von Metallionenlagen ab (x,y). Eine davon besteht ausschließlich aus Vanadiumatomen, die  $\frac{3}{4}$  aller Oktaederlücken besetzen, bei der anderen sind nur  $\frac{1}{4}$  der Oktaederlücken besetzt, wodurch in  $\frac{1}{4}$  der Tetraederlücken Platz für die Kupferatome verbleibt. Insgesamt ergibt sich eine Stapelfolge  $\text{AxByCxAyBxCy}$ .

## 4.2. Elektronische Struktur

Entgegen der "natürlichen" Besetzung des Tetraederplatzes eines normalen Spinells mit einem zweiwertigen Kupferion ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $3d^9$ ) und des Oktaederplatzes mit dreifach ionisiertem Vanadium ( $\text{V}^{3+}$ ,  $3d^2$ ) deuten Rumpfniveauspektroskopie (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) und Röntgenemissionsmessungen (XES: X-ray Emission Spectroscopy) an  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  auf eine einfache Ionisationsstufe des Kupfers hin ( $\text{Cu}^+$ ,  $3d^{10}$ ) [Lu96, Yoshikawa97]. Für das Vanadiumatom folgt daraus formal eine gemischte Valenz ( $\text{V}^{3.5+}$ ,  $3d^{1.5}$ ).  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  ist damit nicht nur isostrukturell, sondern auch isoelektronisch zum SF-System  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ .

Ein einfaches ionisches Bild auf Basis des Ligandenfeldmodells liefert bereits eine erste gute Näherung für das Energieniveauschema von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ : Komplette gefüllte  $3p$ -Zustände ( $\text{S}^{2-}$ ) hybridisieren mit den  $\text{Cu } 3d$ - und den  $\text{V } 3d$ -Zuständen ( $\text{Cu}^+$ ,  $3d^{10}$ ;  $\text{V}^{3.5+}$ ,  $3d^{1.5}$ ) zu bindenden und antibindenden Kombinationen. Beginnend bei den niedrigen Energieniveaus erwartet man zunächst die  $3p$ ,  $\text{Cu } 3d$ - und  $\text{V } 3d$ -Zustände. Durch den Einfluss des Kristallfelds aufgrund der jeweiligen Schwefelkoordination erfahren die in sphärischer Symmetrie fünffach entarteten  $d$ -Zustände beider Kationen unterschiedliche Aufspaltungen (s. Abbildung 4.3): Für die vollständig besetzten  $\text{Cu } 3d$ -Zustände führt die lokale tetraedrische Symmetrie zu einem tieferliegenden  $e$ - und einem darüberliegenden  $t_2$ -Niveau. Bedeutender für die elektronischen Eigenschaften von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  ist die durch die oktaedrische Schwefelkoordination vermittelte Aufspaltung der energetisch höher-



**Abbildung 4.3:** Aufspaltung der  $3d$ -Energieniveaus in verschiedenen Ligandenfeldern.



liegenden V 3d-Niveaus im Bereich um die Fermi-Energie. Diese liegt aufgrund der nominell 1.5 Elektronen in der Mitte des  $t_{2g}$ -Triplets, das durch eine Energielücke von den unbesetzten zweifach entarteten  $e_g$ -Zuständen getrennt ist. Die trigonale Verzerrung aufgrund der Abweichung des Anionenparameters vom Idealwert  $x = 0.25$  (vgl. Abbildung 4.2 rechts) bewirkt eine zusätzliche kleine Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Niveaus in ein  $a_{1g}$ -Singulett und ein  $e_g^\pi$ -Dublett [Nekrasov03]. Auch in den Tieftemperaturphasen unterhalb von  $T = 90 \text{ K}$  führt die tetragonale Verzerrungskomponente mit  $c < a$  zu einer Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Niveaus in ein Singulett-Grundzustandsniveau ( $d_{xy}$ ) und einen zweifach entarteten angeregten Zustand ( $d_{xz}, d_{yz}, S = 1$ ) [Wada98].

Das ionische Bild spiegelt sich auch in LDA-Berechnungen der Bandstruktur von Lu *et al.* wieder, die auf Kristallstrukturdaten von kubischem  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  bei Raumtemperatur basieren [Lu96, Villiar91]. Wie aufgrund der gemischten Valenz des Vanadiums erwartet, liefert die Rechnung einen metallischen Grundzustand. Die Zustandsdichte besitzt im Bereich um die Fermi-Energie ( $-1 \text{ eV}$  bis  $3 \text{ eV}$ ) nahezu vollständig V 3d-Charakter (Abbildung 4.4 links). Der sich darunter unmittelbar anschließende Energiebereich bis  $-5 \text{ eV}$  wird dominiert von Cu 3d- und S 3p-Zuständen und zeigt nur noch geringe Vanadiumanteile. Bei  $-13 \text{ eV}$  liegen die etwa  $2 \text{ eV}$  breiten S 3s-Bänder ohne nennenswerte Hybridisierungskomponenten.

Dieses Bild bleibt im Wesentlichen auch erhalten, wenn die Bandstrukturen-

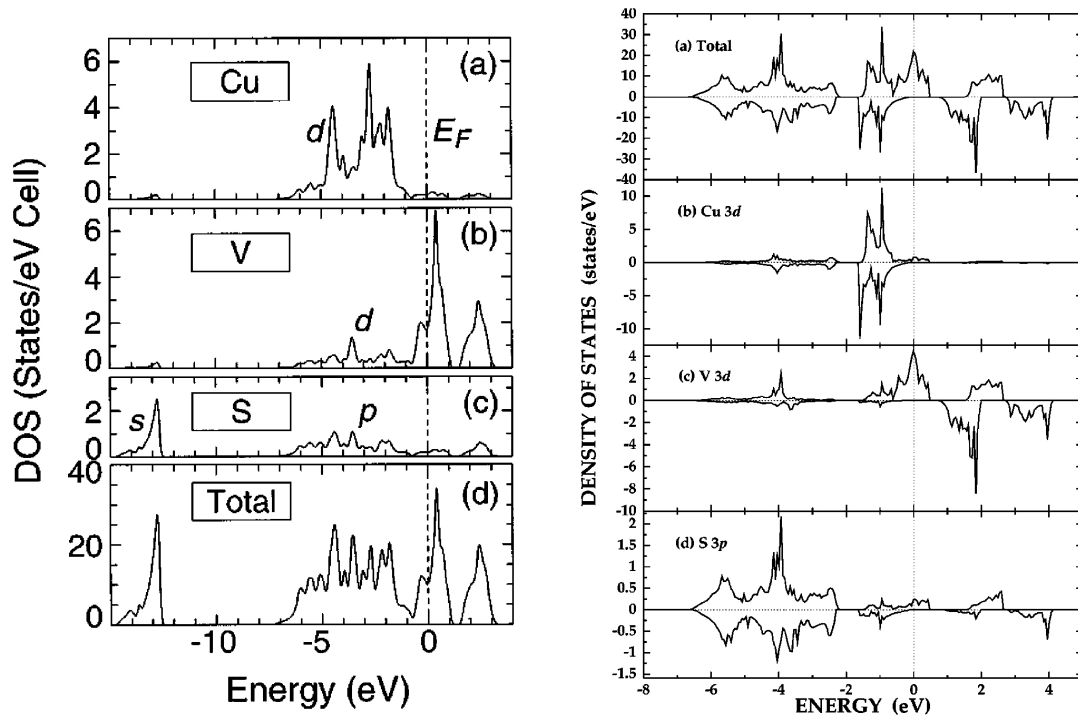


Abbildung 4.4: Zustandsdichte von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ : links: LDA-Rechnung [Lu96]), rechts: spinaufgelöste LDA (LSDA) [Park01].



chung spinaufgelöst durchgeführt wird - mit einem wesentlichen Unterschied: Die partielle Zustandsdichte des Vanadiums ist nun am Fermi-Niveau vollständig spinpolarisiert, kubisches  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  wäre demnach im Grundzustand ein halbmetallischer Ferromagnet mit dem Maximum der Zustandsdichte genau im Fermi-Niveau (Abbildung 4.4 rechts) [Park01]. Dies steht zwar im Widerspruch zum experimentellen Befund, wonach die Suszeptibilität bis zu tiefsten Temperaturen keinen Hinweis auf einen ferromagnetischen Übergang zeigt [Fleming81], lässt aber zumindest auf eine Instabilität im elektronischen System schließen, die das Auftreten der tatsächlich beobachtbaren Phasenübergänge in eine tetragonal verzerrte Struktur bedingen könnte.

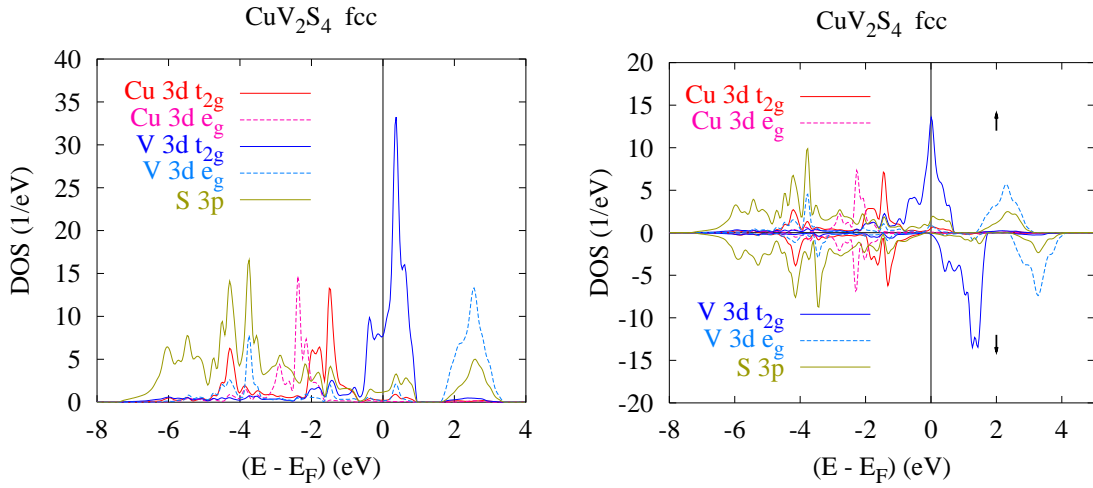
Leider wurde weder von Lu noch von Park ein Versuch unternommen, die Topologie der Fermifläche zu ermitteln, woraus sich eventuell Nesting-Bedingungen als Ursache für die Ausbildung der Ladungsdichtewelle ablesen ließen. Um eine realistische Version der tatsächlichen elektronischen Eigenschaften des Grundzustands von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  mit Bandstrukturberechnungen zu simulieren, wären allerdings die Kristallstrukturdaten der tetragonal verzerrten Tieftemperaturphase heranzuziehen und darüberhinaus die Modulation der Atompositionen entsprechend der LDW zu berücksichtigen.

Aktuelle LDA-/LSDA-Bandstrukturechnungen auf Basis der am Polykristall (Kapitel 5.3.1) gewonnenen strukturellen Parameter lassen zumindest den Einfluss der tetragonalen Verzerrung (ohne Berücksichtigung der LDW-Modulation) in den Tieftemperaturphasen auf die elektronische Struktur abschätzen [Eyert04]. Dieser fällt allerdings sehr gering aus. Der direkte Vergleich der Zustandsdichten zwischen kubischer und tetragonaler Kristallsymmetrie für die spinentartete Rechnung zeigt nur marginale Unterschiede, so dass auf eine gesonderte Abbildung verzichtet wurde. Insbesondere sind die Zustandsdichten am Fermi-Niveau nahezu identisch, was sich auch auf die mit Gleichung 2.8 berechneten Werte für die Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma$  der spezifischen Wärme niederschlägt, die mit  $12.6 \text{ mJ/mol K}^2$  (kubisch) bzw.  $12.1 \text{ mJ/mol K}^2$  (tetragonal) nur etwa ein Drittel des experimentell ermittelten Wertes ( $37 \text{ mJ/mol K}^2$ ) betragen.

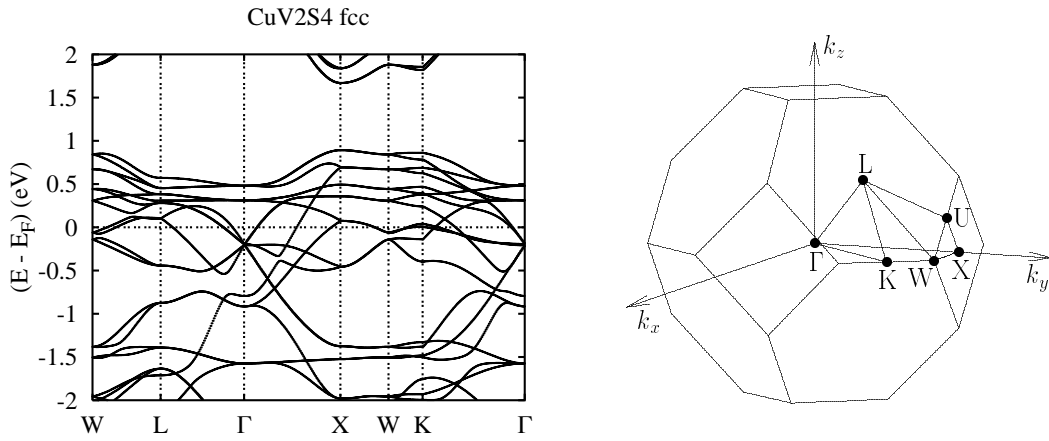
Eine spinaufgelöste Rechnung (Abbildung 4.5 rechts) für die kubische Symmetrie ist im Ergebnis nahezu identisch mit der von Park *et al.* Durch die Projektion der  $d$ -Zustände auf die  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale erkennt man aber die im ionischen Bild erwähnte Aufspaltung der Energieniveaus von Kupfer entsprechend der tetragonalen und von Vanadium entsprechend der oktaedrischen Koordination wieder.

Abbildung 4.6 zeigt für die spinentartete Rechnung die Bandstruktur entlang einiger Hochsymmetrielinien der zugehörigen Brillouinzone. Zahlreiche Bänder kreuzen das Fermi-Niveau, insbesondere zwischen  $\Gamma$  und K. Diese Richtung entspricht der kubischen  $[110]$ -Richtung, entlang derer die Vanadiumketten liegen.

Aufgrund der aufgefüllten  $d$ -Schale ist das Kupferion unmagnetisch, die LDA-Rechnung liefert hier einen Wert von  $-0.11 \mu_B$ . Dagegen ist für Vanadium wegen seiner formalen Valenz  $3d^{1.5}$  ein nichtverschwindendes magnetisches Moment zu erwarten (LDA:  $1.64 \mu_B$ ). Jedoch zeigen Messungen der Suszeptibilität keine



**Abbildung 4.5:** Aufspaltung der 3d-Energieniveaus in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Anteile für kubisches  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  nach [Eyert04]. links: spinentartet, rechts: spinaufgelöst.)



**Abbildung 4.6:** Bandstruktur von kubischem  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  nahe der Fermi-Energie nach [Eyert04] (links) und zugehörige Brillouinzone mit Hochsymmetriepunkten (rechts).

Anzeichen von Paramagnetismus lokalisierter magnetischer Momente, vielmehr ist ein erhöhter Pauli-Paramagnetismus Indiz für itineranten Magnetismus der Vanadium 3d Elektronen (vgl. Abbildung 4.8 rechts sowie Kapitel 6.2).

### 4.3. Physikalische Eigenschaften und Fragestellungen

Viele ternäre Kupfersulfide der Zusammensetzung  $\text{CuMe}_2\text{S}_4$  (Me: Ti, Zr, Hf, V, Co, Rh) kristallisieren in der kubischen Spinellstruktur. Von Hahn *et al.* wurden zahlreiche derartige Verbindungen erstmals in polykristalliner Form dargestellt [Hahn56, Strick68]. Auch  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  konnte mittels Pulver-Röntgendiffraktion bei Raumtemperatur der Symmetriegruppe  $Fd\bar{3}m$  des Spinells zugeordnet werden. Die Herstellung von Einkristallen, wie sie für genauere kristallographische Strukturuntersuchungen und eine präzise Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wünschenswert oder sogar Voraussetzung sind, gelang jedoch erst viele Jahre später [Nagard79, Fleming81, Mähl82]. Dabei hatte sich die Methode des chemischen Gasphasentransports bewährt, wobei die höchsten Wachstumsraten mit  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel erzielt wurden [Mähl82, Seki92, Hagino94, Lu96, Matsuno01], aber auch die reinen Halogene Chlor [Nagard79] sowie Iod wurden dafür verwendet [Nagard79, Fleming81, DiSalvo82, Sekine84].

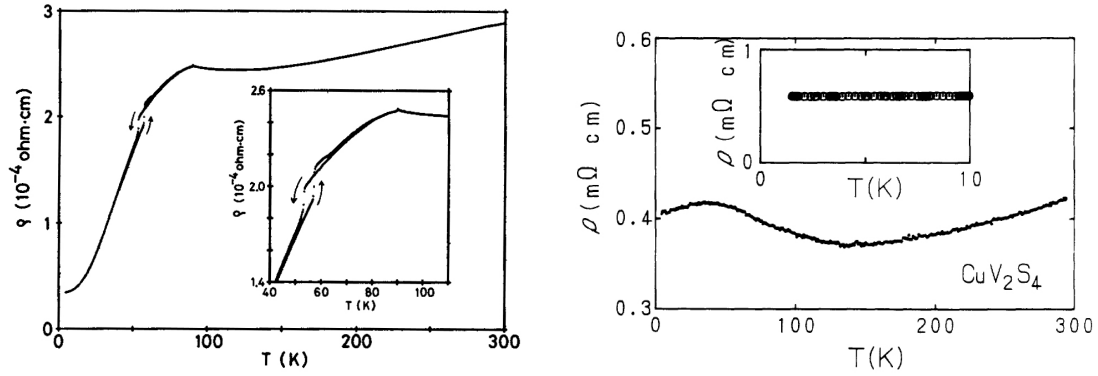
In den Blickpunkt wissenschaftlichen Interesses geriet  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  aufgrund ungewöhnlicher physikalischer Eigenschaften:

Eine Peakstruktur bei  $T = 90\text{ K}$  im elektrischen Widerstand lieferte erstmals 1965 einen Hinweis auf einen Phasenübergang in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  (im folgenden als "T<sub>90</sub>"-Übergang bezeichnet) [Bouchard65]. Diese Beobachtung war im Gegensatz zum Auftreten von Supraleitung unterhalb von  $4.45\text{ K}$  [Maaren67] reproduzierbar: Fleming und Sekine zeigen Widerstandsmessungen an Einkristallen, die noch eine weitere Anomalie bei etwa  $T = 55\text{ K}$  aufweisen und damit auf einen zweiten Phasenübergang hindeuten ("T<sub>55</sub>"-Übergang, Abbildung 4.7 links). Das Restwiderstandsverhältnis als Maß für die Reinheit dieser metallischen Kristalle betrug dabei 2.3 [Fleming81] bzw. 8.5 [Sekine84] und wurde seither nicht übertroffen.

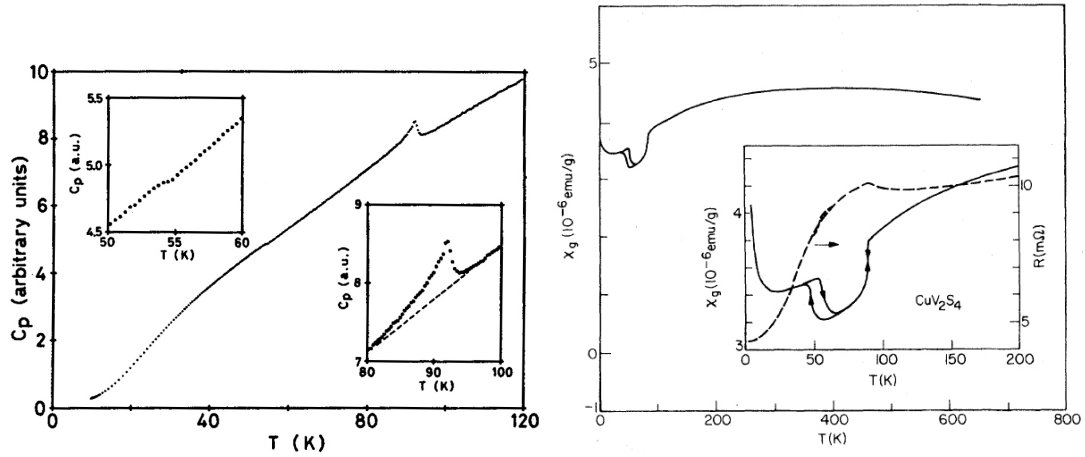
Es gibt allerdings auch zahlreiche Widerstandsmessungen an Einkristallen, die keine abrupten Änderungen als Funktion der Temperatur aufweisen [Nagard79, Seki92, Hagino94]. Stattdessen beobachtet man beim Abkühlen von Raumtemperatur beginnend metallisches Verhalten, ehe der Widerstand nach einem flachen Minimum bei etwa  $120\text{ K}$  und einem Maximum bei  $35\text{ K}$  in einen Restwiderstand nahe dem Raumtemperaturwert mündet (Abbildung 4.7 rechts).

Da sich diese gegensätzlichen Beobachtungen auch in anderen physikalischen Messgrößen wiederfinden, wird im folgenden zwischen Kristallen vom "T-Typ" (Transitional) und vom "NT-Typ" (Non-Transitional) unterschieden, die sich durch erkennbare Signaturen der Phasenübergänge bzw. durch ihre vollständige Unterdrückung auszeichnen.

Betrachtet man beispielsweise die magnetische Suszeptibilität (Abbildung 4.8 rechts), so ergibt sich ein zu den Transportmessungen analoges Bild: von  $T = 650\text{ K}$  beginnend, steigt diese beim Abkühlen für Kristalle vom T-Typ zunächst noch leicht an, durchläuft etwa bei Raumtemperatur ein flaches Maximum



**Abbildung 4.7:** Probenabhängigkeit im elektrischen Widerstand von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ : Phasenübergänge bei  $T \approx 55 \text{ K}$  und  $T \approx 90 \text{ K}$  ([Sekine84], links) sind bei [Hagino94] (rechts) deutlich unterdrückt.



**Abbildung 4.8:** Signaturen der Phasenübergänge von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Einkristallen des T-Typs in spezifischer Wärme [Sekine84] und magnetischer Suszeptibilität [DiSalvo82].

und zeigt zwischen sprunghaften Änderungen bei  $90 \text{ K}$  und  $55 \text{ K}$  einen um etwa 10 % reduzierten Verlauf, ehe sich im Tieftemperaturbereich ein Curie-artiger steiler Anstieg ausbildet, der auf paramagnetische Verunreinigungen zurückgeführt wird [DiSalvo82]. Auch die thermische Hysterese von einigen Kelvin ist beim  $T_{55}$ -Übergang deutlich erkennbar. Einkristallen vom NT-Typ fehlt hingegen der abgesenkte Bereich zwischen  $90 \text{ K}$  und  $55 \text{ K}$  im ansonsten vergleichbaren Temperaturverlauf (vgl. Kapitel 6.2).

Für die Suche nach Ursachen, die für das Auftreten oder die Unterdrückung von Phasenübergängen verantwortlich gemacht werden können, sind kristallographische Untersuchungen in den relevanten Temperaturbereichen unerlässlich. Aber auch hier gibt es widersprüchliche Daten unterschiedlicher Autoren, insbesondere zur Symmetrie unterhalb  $T_{90}$ : Aus einer Röntgenstrukturanalyse an

einem Einkristall vom T-Typ kann Fleming keine Anzeichen für Unterschiede in den drei Gitterparametern ableiten, die Kristallsymmetrie bleibt auch bei tiefen Temperaturen kubisch [Fleming81].<sup>1</sup> Jedoch findet er deutliche Indizien für die Ausbildung einer inkommensurablen Ladungsdichtewelle (LDW) entlang der kubischen [110]-Richtung.<sup>2</sup> Auch Mahy interpretiert eine Deformationsmodulation in Tieftemperatur-Elektronenbeugungsexperimenten im Sinne der Ausbildung einer LDW, stellt aber gleichzeitig eine orthorhombische Gitterverzerrung fest [Mahy87]. All dem stehen röntgenographische Untersuchungen am Polykristall gegenüber, die bei 90 K auf eine tetragonale Verzerrung in [001]-Richtung hinweisen [Bruggen82, Tanaka97]. Tanaka beispielsweise schließt dies aus der Aufspaltung des (400)-Peaks, kann jedoch keine Anzeichen für eine Ladungsdichtewelle finden, die sich durch eine Aufhebung der Auslöschungsbedingung für die kubischen (200)-, (600)- oder (420)-Reflexe bemerkbar machen müsste.

Grundsätzlich ist das Auftreten einer Ladungsdichtewelle eher typisch für niedrigdimensionale Elektronensysteme und ausgehend von einem Spinellgitter mit kubischer Symmetrie zunächst nicht zu erwarten, da entsprechende Nesting-Bedingungen für hinreichend große Teile einer Fermifläche mit dreidimensionaler Topologie kaum ausreichend erfüllt werden können. Allein dieser Umstand eines LDW-Phasenübergangs in einem isotropen System macht  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  bereits für grundlegende Fragestellungen der Festkörperphysik hochinteressant.

Hinweise auf die Ausbildung einer LDW werden auch in NMR-Experimenten gefunden, wie beispielsweise den deutlichen Anstieg der  $^{51}\text{V}$ -Linienbreite unterhalb von  $T_{90}$  [Kishimoto95, Ohno97]. Für das simultan stattfindende Verschwinden der Kupfer-NMR-Signale ( $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ) wird ein abrupter Anstieg des elektrischen Feldgradienten verantwortlich gemacht, der zuvor noch erkennbare Linienbreitenanstieg wird teilweise dem strukturellen Phasenübergang zugeschrieben und spiegelt die Änderungen in der elektronischen Struktur wieder [Kishimoto95]. Der Spin-Gitter-Relaxationsmechanismus von Cu wechselt von magnetischem Ursprung bei hohen Temperaturen zu quadrupolarem bei tiefen Temperaturen aufgrund der LDW-Bildung [Ohno97]. Die Reduktion der magnetischen Suszeptibilität bei  $T_{90}$  wird zurückgeführt auf eine Singulettbildung zweier Leitungselektronen entgegengesetzten Spins pro Wellenlänge der LDW und der damit verbundenen Reduktion der den Pauli-Paramagnetismus bestimmenden Zustandsdichte am Fermi-Niveau [Kishimoto95].

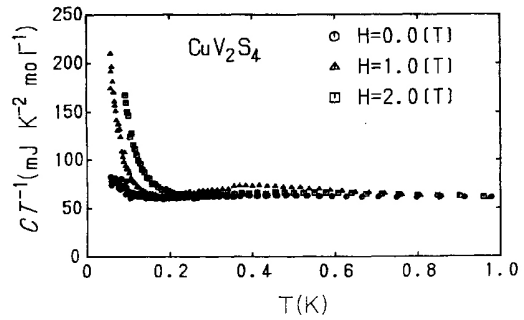
<sup>1</sup>Unterhalb von  $T_{55}$  deutet das Auftreten schwacher (200)-, (600)- oder (420)-Reflexe auf die Ausbildung periodischer Überstrukturen hin, die nicht mehr mit allen Symmetrioperationen der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  des Spinells kompatibel sind, aber mit der ebenfalls kubischen Symmetriegruppe  $F\bar{4}3m$  erklärt werden können. [Fleming81]

<sup>2</sup>Eine stetige Zunahme des Propagationsvektors von  $q = 1/4 - \delta$  ( $\delta = 0.06\text{\AA}^{-1}/4 \approx 0.01\text{\AA}^{-1}$ ) knapp unterhalb von  $T_{90}$  endet bei  $T = 75\text{ K}$  in einer kommensurablen LDW mit  $q = 1/4$  und bewirkt einen zusätzlichen Phasenübergang. Der bereits erwähnte  $T_{55}$ -Übergang wird auf einen erneuten abrupten Wechsel in eine schwach inkommensurable LDW mit  $q \approx 1/3$  zurückgeführt [Fleming81]

UPS-Messungen (UPS = Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), die eine direkte Methode zum Nachweis einer LDW-Anregungslücke darstellen, führen ebenfalls zu einem mit dem LDW-Szenario vereinbaren Ergebnis eines vom teilweisen Nesting der Fermifläche herrührenden Pseudo-Bandlücke der Größenordnung  $90 \text{ meV}$  [Matsuno01]. Sie wurden durchgeführt an Einkristallen, die mit  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel gezüchtet wurden und aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit dem NT-Typ zuzuordnen sein dürften. Daher verwundert es nicht, dass die Autoren nahe  $T = 90 \text{ K}$  keine abrupten Änderungen dieser Anregungslücke und des spektralen Gewichts nahe der Fermi-Energie finden. Stattdessen erfolgt bei Temperaturzunahme ein kontinuierlicher Transfer spektralen Gewichts von höheren Bindungsenergien zum Fermi-Niveau. Korrespondierende LDA-Bandstrukturberechnungen der Autoren dienten als Ausgangspunkt für die Berechnung der elektronischen Suszeptibilität  $\chi(\mathbf{q})$ . Diese weist bei  $\mathbf{q} = \frac{11}{40} [110]$  und damit nahe dem aus Röntgendiffraktion experimentell ermittelten Wellenvektor  $\mathbf{q} = \frac{1}{4} [110]$  eine Peakstruktur auf, die eine Interpretation teilweisen Nestings als Ursache für die Ausbildung der LDW unterstützt [Matsuno01].

Die für die Motivation dieser Arbeit zentrale Eigenschaft von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  ist neben der Klassifizierung als dreidimensionales LDW-System das ausgeprägte Fermi-Flüssigkeitsverhalten stark korrelierter Leitungselektronen. Dieses äußert sich in der resonanzartigen Überhöhung zahlreicher experimentell zugänglicher Messgrößen, die direkt mit der effektiven Masse der Quasiteilchen skalieren.

Dazu zählt insbesondere der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme, wie er von Hagino *et al.* zu  $\gamma = 62 \text{ mJ/mol K}^2$  bestimmt wurde (s. Abbildung 4.9) [Hagino94]. Er liegt damit aber noch deutlich unter dem Wert von  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  ( $\gamma = 350 \text{ mJ/mol K}^2$  [Urano00]), dem ersten  $d$ -Elektronensystem mit SF-Verhalten. Da die Messung von Hagino *et al.* an einem Einkristall vom NT-Typ durchgeführt wurde, worauf man aus der zugehörigen Widerstandsmessung schließen kann, stellt sich die Frage, ob man für Kristalle des T-Typs einen vergleichbaren Wert erwarten würde. Zwar wurde auch an einem Kristall vom T-Typ eine Messung der spezifischen Wärme vorgenommen, worauf aus einer klaren Signatur des  $T_{90}$ - und einer schwachen Anomalie des  $T_{55}$ -Phasenübergangs geschlossen werden kann (Abbildung 4.8), allerdings ohne quantitative Auswertung der Messgröße und ohne den Temperaturbereich unterhalb von  $10 \text{ K}$  abzudecken, der für eine Abschätzung des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme entscheidend wäre.



**Abbildung 4.9:** Erhöhte elektronische spezifische Wärme von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  nach [Hagino94]. Der magnetfeldabhängige Anstieg unterhalb  $0.2 \text{ K}$  ist der Kernspinbeitrag von Kupfer.



Di Salvo *et al.* schließen auf stark korrelierte Leitungselektronen aus der geringen Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, deren Absolutwert  $\chi_0 = 10^{-3} \text{emu/mol}$  im Vergleich mit anderen Kupfer-Thiospinellen wie z.B.  $\text{CuB}_2\text{S}_4$  (B = Ti, Zr, Hf, Rh) deutlich erhöht ist und auf Pauli-Paramagnetismus von Leitungselektronen mit sehr hoher Zustandsdichte hindeutet [DiSalvo82].

Eine dritte experimentelle Größe stellt der Vorfaktor der  $T^2$ -Abhängigkeit des DC-Widerstands dar. Dieser auch als Widerstandskoeffizient  $A$  bezeichnete Faktor skaliert quadratisch mit der effektive Masse der Quasiteilchen. Er wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit bestimmt und beträgt für Polykristalle des T-Typs  $A = 0.02 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$  [Horny04].

Aus den zuletzt genannten experimentellen Befunden lassen sich die zentralen Fragestellungen für diese Arbeit formulieren:

- Was ist die Ursache für das ausgeprägte Fermi-Flüssigkeitsverhalten korrelierter Elektronen in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ , das sich experimentell insbesondere in dem erhöhten Sommerfeldkoeffizient  $\gamma$  äußert?
- Lässt sich das SF-Verhalten der beiden isostrukturellen und isoelektronischen Systeme  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  und  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  in einem gemeinsamen Kontext verstehen?

Die Auseinandersetzung mit dieser allgemeineren physikalischen Problematik zu den Grundzustandseigenschaften von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  kann nicht ganz unabhängig von der Beantwortung einiger sehr konkreter Fragestellungen zu den Phasenübergängen dieses Systems erfolgen:

1. Welche Proben (T- oder NT-Typ) repräsentieren stöchiometrisches  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ?
2. Wie präpariert man gezielt Einkristalle des gewünschten Typs, welche Parameter bei der Einkristallzucht sind dafür entscheidend? Wie kann man die Qualität der (Ein-)Kristalle optimieren?
3. Was sind die Ursachen für die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften von Kristallen des T- bzw. NT-Typs? Gibt es in struktureller Hinsicht (Symmetrie, Stöchiometrie, Unordnung) feine, aber wichtige Unterschiede?
4. Können die Widersprüche zur Kristallsymmetrie der Tieftemperaturphasen geklärt werden? (Typ der Gitterverzerrung sowie unabhängiger Nachweis der LDW-Überstrukturen)

Mögliche Ansätze zur Erklärung der widersprüchlichen experimentellen Daten, wie sie hier als T- und NT-Typ klassifizierend gegenübergestellt wurden, müssen letztlich in tatsächlich vorhandenen strukturellen Unterschieden der verwendeten

Proben liegen. Zwar wurden alle Kristalle bei Raumtemperatur als einphasiges, kubisches Spinell nachgewiesen, auf feinere strukturelle Unterschiede wie z.B. Unordnungsphänomene kann aus den vorliegenden Quellen der Fachliteratur aber nicht rückgeschlossen werden. Daher ist es unerlässlich, sowohl Kristalle vom T- als auch vom NT-Typ zu präparieren und dem direkten Vergleich mit denselben Analysemethoden zu unterziehen.

Hinweise zur Beantwortung der zweiten Fragestellung können bereits aus Korrelationen zwischen den Präparationsmethoden einerseits und den beschriebenen physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Kristalle andererseits der Literatur entnommen werden. So fällt auf, dass die Einkristallzucht nur dann zu Kristallen vom T-Typ führte, wenn Iod als Transportmittel Verwendung fand, während mit  $\text{TeCl}_4$  ausschließlich Kristalle des NT-Typs erhalten wurden. Ob sich daraus allerdings ableiten lässt, dass dies immer so sein muss, ist zunächst nicht klar. Letztlich kann nur eine Analyse von Stöchiometrie und Struktur der resultierenden Kristalle eine Antwort liefern, falls sich signifikante Unterschiede nachweisen lassen, die sich auf die Wahl des Transportmittels zurückführen lassen. (s. Abschnitt 5.2)

Zur vierten Fragestellung sollte angemerkt werden, dass das Auftreten einer tetragonalen Verzerrungskomponente des Gitters in kubischer (100)-Richtung und die Ausbildung einer inkommensurablen Überstruktur in (110)-Richtung sich nicht grundsätzlich gegenseitig ausschließen. Dass in den Quellen jeweils nur eines der beiden Phänomene nachweisbar war, kann durchaus an der jeweiligen Messmethode und der Morphologie der verwendeten Proben liegen. So verwenden Tanaka *et al.* für die temperaturabhängige Röntgenstreuung polykristalline Proben, deren Restwiderstandsverhältnis mit  $\text{RRR} = 1.4$  zudem sehr gering ausfällt im Vergleich mit den hier präparierten polykristallinen Proben. Die Auflösung und das Signal-Rausch-Verhältnis der gezeigten Spektren ist zwar sehr gut, allerdings ist fraglich, ob die schwachen Überstruktureflektre einer LDW bei der vorliegenden Probenqualität überhaupt auftreten oder in Pulverdiffraktometrie ausreichend Signal erwarten lassen. Umgekehrt ist die Auflösung der Bragg-Reflexe bei Fleming *et al.* zu gering, um eine tetragonale oder orthorhombische Peak-Aufspaltung nachweisen zu können. Die Verwendung eines Einkristalls vom T-Typ mit einem Restwiderstandsverhältnis von  $\text{RRR} \approx 20$  sollte jedoch wesentlich dazu beitragen, einerseits das Auftreten einer inkommensurablen Überstruktur zu ermöglichen und die nötige Intensität der Bragg-Reflexe zur Verfügung zu stellen, andererseits eine ggf. auftretende Verzerrungskomponente des Gitters mit hochauflösender Einkristalldiffraktometrie nachweisen oder ausschließen zu können (s. Kapitel 5.3.2).



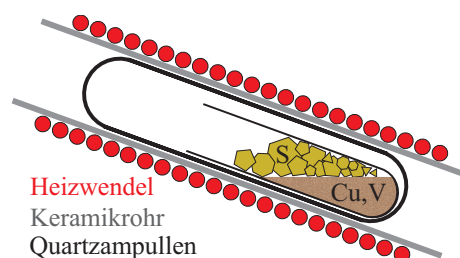
# 5. Probenpräparation und strukturelle Charakterisierung

## 5.1. Präparation

Als Ausgangssubstanzen für die Präparation von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  dienen die beteiligten Elemente in hochreiner Form (Cu: 99.9 %, V: 99.95 %, S: 99.9995 %) von kommerziellen Anbietern. Die durchschnittliche Partikelgröße betrug für Kupfer  $25\text{ }\mu\text{m}$  und Vanadium  $75\text{ }\mu\text{m}$ . Alle Chemikalien werden in getrockneter Inertgasatmosphäre gelagert um Wasser-Adsorbate und Oxidation zu verhindern.

### 5.1.1. Polykristalle

Die beiden metallischen Komponenten wurden stets unter Argonatmosphäre in stöchiometrischen Verhältnissen abgewogen und in einem Achat-Mörser homogenisiert. Anschließend wurde diese Mischung in eine dünne Quarzampulle abgefüllt und mit der stöchiometrischen Menge Schwefel bedeckt. Diese kleinere Ampulle wurde in eine größere eingebracht. Durch Abpumpen der Gaskomponenten vor dem Abschmelzen der äußeren Quarzampulle wird größtmögliche Reinheit des Ampulleninhalts sichergestellt. Diesem Zweck dient auch das vorangegangene Ausheizen der Quarzampullen bei  $800^\circ\text{C}$  unter Vakuum, wodurch insbesondere Wasseradsorbate verringert werden. Auf das für Festkörperreaktionen sonst übliche Pressen von tabletten- oder stabförmigen Sinterlingen konnte verzichtet werden, da der Schwefel mit  $115^\circ\text{C}$  einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzt und nach dessen Überschreitung die darunterliegende Metallpulvermischung ohnehin komplett durchtränkt. Dazu wurden die Quarzampullen in einen leicht geneigten Rohrofen eingebracht (s. Abbildung 5.1), zunächst einen Tag einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  ausgesetzt und unmittelbar anschließend für 10 Tage bei  $650^\circ\text{C}$  gelagert. Das Ergebnis ist eine grauschwarz-poröse polykristalline Substanz, die gemörsert und zu einer Tablette gepresst einem zweiten und ggf. dritten Festkörperreaktionsschritt unter-



**Abbildung 5.1:** Erster Reaktionsschritt zur Darstellung von polykristallinem  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ .

zogen wurde. Auch diese wurden in evakuierten Quarzampullen durchgeführt. Als Temperatur hat sich der Bereich um 700°C bewährt, die Dauer wurde auf 10 Tage limitiert.

Da beim ersten Reaktionsschritt häufig gelbe Schwefelabscheidungen auf der Innenseite der äußeren Quarzampulle zurückblieben, musste Schwefel entsprechend dem Gewichtsverlust der Einwaage vor dem zweiten Reaktionsschritt wieder ersetzt werden. Dies unterstellt zunächst, dass sich ausschließlich Schwefel auf den Quarzoberflächen abscheidet. Zur Kontrolle wurden EDX-Analysen an einigen Quarzglasbruchstücken durchgeführt. Dabei konnten tatsächlich keinerlei Spuren von Kupfer- oder Vanadiumabscheidungen nachgewiesen werden.

### Optimierung der Präparationsparameter

Um die Präparation von Polykristallen zu optimieren, wurden einige Präparationsparameter variiert und ihre Wirkung auf die Phasenreinheit und ggf. auf das Restwiderstandsverhältnis (RRR) als Maß für die Qualität metallischer Proben hin untersucht.

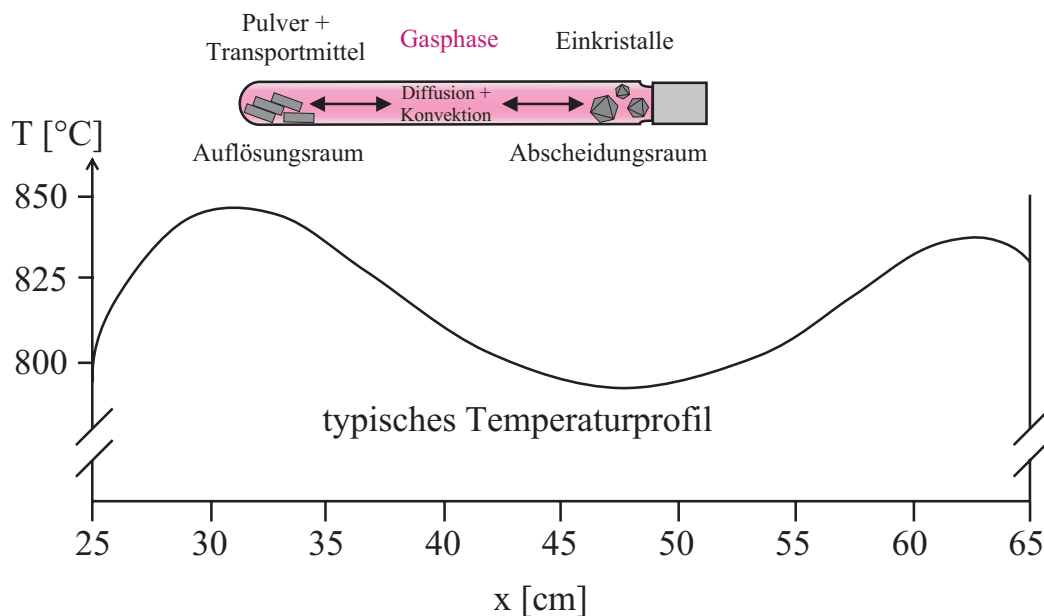
Einen solchen Parameter stellt die **Sintertemperatur** dar. Ihr Einfluss wurde an einer bereits pulverdiffraktometrisch phasenreinen und im elektrischen Widerstand charakterisierten Probe (#1435) untersucht, die in einer zusätzlichen Temperstufe auf drei Quarzampullen aufgeteilt und bei 700°C, 800°C bzw. 900°C für jeweils drei Tage nachgesintert wurde. Während sich für die 700°C- und 800°C-Proben keine Änderungen im Röntgendiffraktogramm und deutliche Verbesserungen im Restwiderstandsverhältnis von ursprünglich  $RRR = 2$  auf Werte von 10 bzw. 13 ergaben, zeigte die 900°C-Probe klare Anzeichen von zusätzlichen Fremdphasen und ein nur moderat erhöhtes Restwiderstandsverhältnis von  $RRR = 4$ . Der verbesserten Reaktionskinetik bei höheren Temperaturen setzen also thermodynamische Randbedingungen eine obere Grenze hinsichtlich der Stabilität der gewünschten Phase. Die 800°C-Probe (#1505) war aufgrund ihres für einen Polykristall unübertroffenen hohen Restwiderstandsverhältnisses Gegenstand weiterführender Untersuchungen, wie z.B. temperaturabhängige Röntgendiffraktion (Kapitel 5.3.1) oder die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Phasenübergänge über den elektrischen Widerstand (Kapitel 6.4.1)).

Einen weiteren Parameter stellt der **Schwefelgehalt** dar, der nach dem ersten Reaktionsschritt ohnehin nachgeführt werden muss. Einer gering überstöchiometrischen Zugabe von Schwefel konnte aber kein entscheidender Einfluss auf die Phasenreinheit des Endproduktes nachgewiesen werden.

Auch der **Vanadiumgehalt** wurde variiert, da sich damit eine entscheidende Verbesserung der Wachstumsbedingungen von Einkristallen erzielen ließ (vgl. Kapitel 5.1.2). Auf die systematische Auswertung der so erhaltenen Polykristalle im elektrischen Widerstand wurde aufgrund der unterschiedlichen röntgenographischen Phasenreinheit verzichtet.

### 5.1.2. Einkristalle

Zur Zucht von Einkristallen wurde der chemische Gasphasentransport als Methode gewählt. Hierbei wird polykristallines Ausgangsmaterial in eine Quarzampulle eingefüllt und zusammen mit ca. 60 mg halogenhaltigem Transportmittel ( $\text{TeCl}_4$  oder Iod) unter Hochvakuumbedingungen gasdicht abgeschmolzen. Die abgeschlossene Quarzampulle wird anschließend in einem kommerziellen horizontalen Rohrofen mit mehreren unabhängig voneinander einstellbaren Heizzonen platziert, der einen geeigneten Temperaturgradienten entlang der Quarzampulle aufweist. Die höchste Temperatur befindet sich dabei an dem mit Ausgangsmaterial gefüllten Ende der Quarzampulle, die niedrigste am gegenüberliegenden Ende oder besser noch kurz davor. Dies ist dann der Bereich bevorzugter Keimbildung von Einkristallen. Die chemischen Reaktionen, die sich hierbei an den verschie-



**Abbildung 5.2:** Prinzip des chemischen Gasphasentransport zur Einkristallzucht: Das polykristalline Ausgangsmaterial wird zusammen mit dem Transportmittel in einer evakuierten Quarzampulle abgeschlossen und in einen Temperaturgradienten eines Mehrzonenrohrrofens gebracht. Diffusion und Konvektion in der Gasphase bewirken Transport vom Auflösungsraum zum kälteren Abscheideraum.

den temperierten Bereichen innerhalb der Quarzampulle abspielen, sind im Detail nur schwer zu erfassen, da sich dies in dem abgeschlossenen System und unter den geometrischen Einschränkungen der Rohrofen nicht direkt analysieren lässt. Ausführliche Darstellungen zur Chemie des Gasphasentransports finden sich z.B. in [Wilke88]. Da die stattfindenden Gleichgewichtsreaktionen je nach Temperatur mehr auf ihrer rechten oder linken Seite liegen, kann durch Konvektion und

Diffusion der gasförmigen Bestandteile im Falle einer Kristallbildung ein Nettomassenstrom vom Auflösungs- zum Abscheideraum entstehen.

Die Wachstumsrate und die Qualität der sich bildenden Kristalle ist oft sehr empfindlich gegenüber der Wahl geeigneter Wachstumsparameter wie Temperaturniveau, Temperaturgradient sowie Stöchiometrie und Qualität von Ausgangsmaterial und Menge und Art des Transportmittels. Die Optimierung dieser Parameter stellte eine experimentelle Zielsetzung dieser Arbeit dar.

Zur Kontrolle der Ergebnisse wurden chemische Analyseverfahren (EDX, ICP) und kristallographische Röntgenmethoden (XRD, Laue-Diffraktion) angewandt. Als wichtigstes Qualitätskriterium wurde das Restwiderstandsverhältnis ausgewählt, da es für metallische Proben wie in diesem Fall ein direktes Maß für die Konzentration von Kristallbaufehlern darstellt und zudem sehr empfindlich auf die Präparationsbedingungen reagiert.

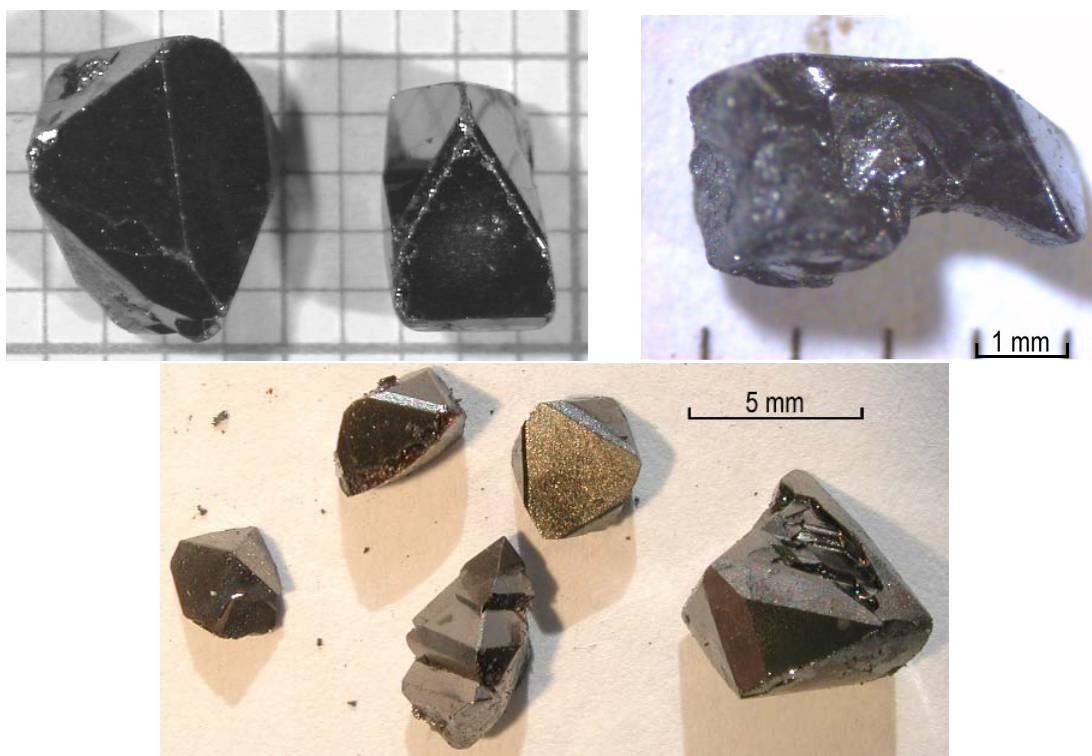
Wie bereits der in Kapitel 4 ausgeführte Literaturvergleich vermuten ließ, sollte die Wahl des Transportmittels ( $\text{TeCl}_4$  oder Iod) entscheidenden Einfluss darauf haben, ob sich  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Kristalle des T- oder des NT-Typs bilden. Daher wurden beide Varianten verfolgt und sollen nun gegenübergestellt werden.

### **$\text{TeCl}_4$ als Transportmittel**

Startpunkt für die Einkristallzucht waren Präparationsbedingungen entsprechend übereinstimmenden Angaben der Literatur [Lu96, Seki92, Hagino94].

Als Ausgangsmaterial wurde stöchiometrisches und phasenreines polykristallines  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  verwendet und mit 60 mg  $\text{TeCl}_4$  Transportmittel in evakuierten Quarzampullen abgeschlossen. Nach 10 Tagen in einem Temperaturgradienten zwischen 800°C und 870°C bildeten sich stets zahlreiche Kristalle mit Kantenlängen mehrerer Millimeter bis zu einem Zentimeter. Die Oberflächen waren im Idealfall eben und spiegelnd (Abbildung 5.3 oben links), manchmal aber auch gekrümmt mit abgerundeten Kanten (Abbildung 5.3 oben rechts). Oftmals neigten die Kristalle zu Verwachsungen sowie matt beschlagenen Oberflächen (Abbildung 5.3 unten).

Trotz der unterschiedlichen Morphologie erbrachte die chemische Analyse der (gereinigten) Kristalle weder mit volumensensitiver ICP noch mit oberflächensensitiver EDX an polierten oder plan gewachsenen Einkristalloberflächen signifikante Abweichungen von der Idealstöchiometrie oder Spuren von Fremdelementen (vgl. Kapitel 5.2). Auch der elektrische Widerstand zeigte stets den gleichen wellenartigen Verlauf mit  $\text{RRR} \approx 1$  wie in vergleichbaren Publikationen [Nagard79, Seki92, Hagino94] und konnte durch keinerlei Maßnahmen merklich beeinflusst werden. Dazu zählten insbesondere Temperversuche bei mittleren (450°C) und hohen (700°C) Temperaturen in abgeschlossenen Quarzampullen mit und ohne Zugabe zusätzlichen Schwefels oder polykristalliner Proben vom T-Typ. Ein Temperversuch im kontinuierlich gepumpten Hochvakuum bei 700°C führte zur Zersetzung der Kristalle.



**Abbildung 5.3:** Morphologie von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Kristallen aus  $\text{TeCl}_4$ -Transport.

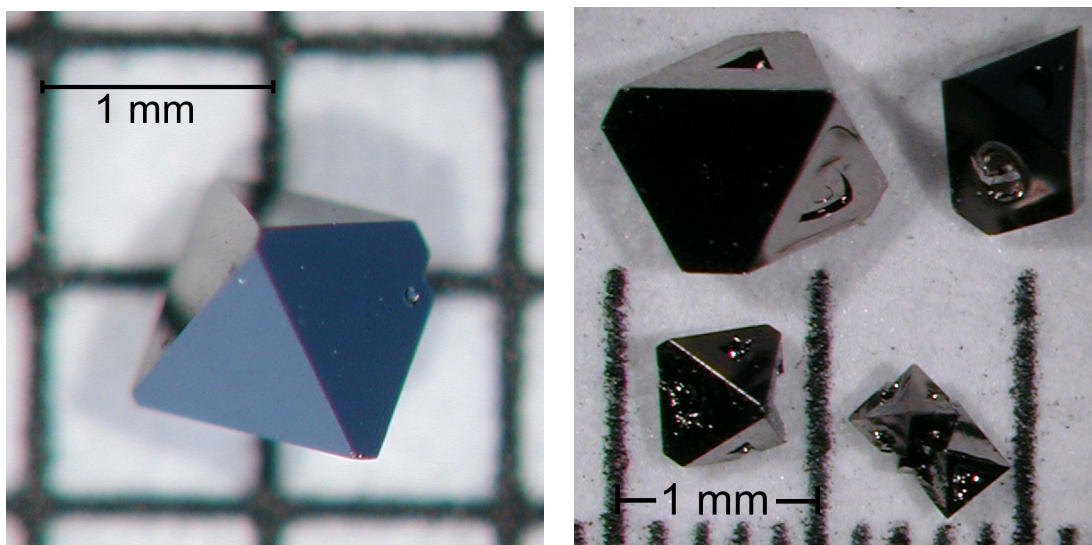
Da der direkte Vergleich der Rietveld-Analyse eines gepulverten Einkristalls mit dem "besten" Polykristall aufgrund eines verringerten Besetzungsfaktors auf dem Oktaederplatz zunächst als Vanadiumdefizit in den Einkristallen vom NT-Typ interpretiert wurde (vgl. Kapitel 5.3.1), sollte dem durch Vanadiumüberschuss im Ausgangsmaterial entgegengesteuert werden. Doch auch die Zugabe von bis zu 8 % zusätzlichen Vanadiums hatte keinen erkennbaren Einfluss auf das Widerstandsverhalten der so gewonnenen Einkristalle.

### Iod als Transportmittel

Aufgrund der deutlich geringeren Transportrate bei Verwendung von Iod als Transportmittel [DiSalvo82] wurde für die Dauer des chemischen Transports ein Minimum von drei Wochen angesetzt. Die Transporttemperatur wurde nach einem Fehlversuch bei einem 100 K niedrigerem Temperaturniveau wieder auf den aus  $\text{TeCl}_4$ -Transportversuchen bewährten Bereich zwischen 800°C und 850°C festgelegt.

Die simultane Platzierung von bis zu vier Quarzampullen im Temperaturgradienten ermöglicht die vom Temperaturprofil und -verlauf unabhängige Untersuchung weiterer Präparationsparameter. Zunächst wurde der Einfluss von Vanadiumüberschuss im polykristallinen Ausgangsmaterial untersucht.





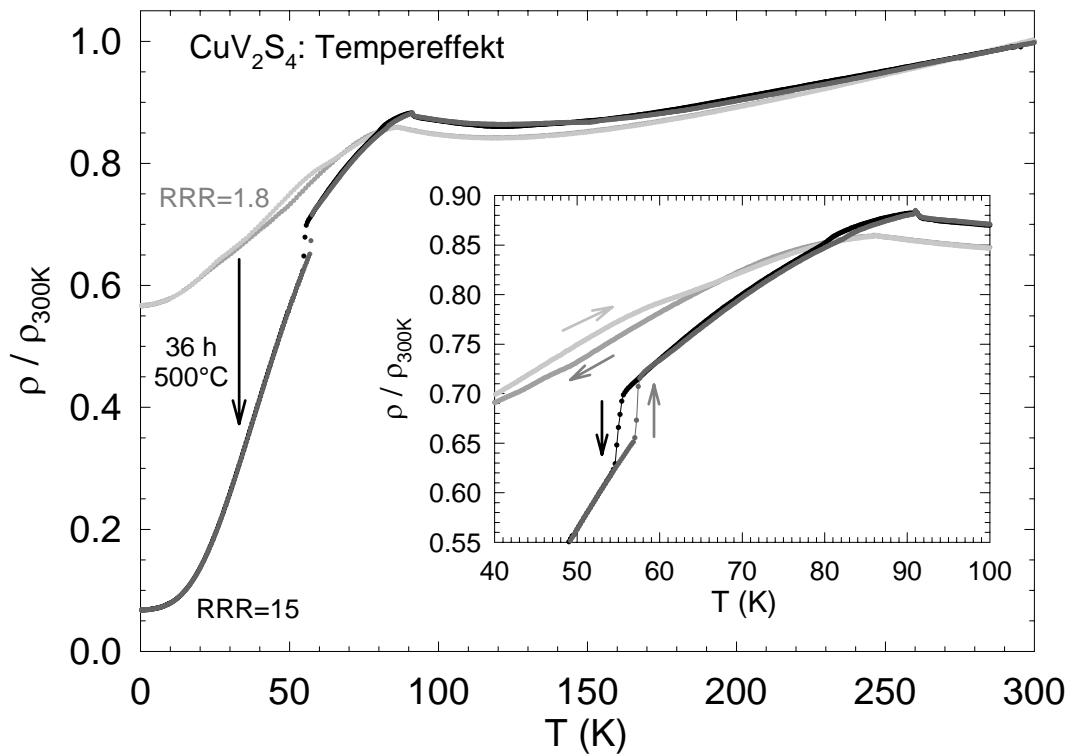
**Abbildung 5.4:** Typische Oktaederform von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Kristallen aus Iod-Transport.

Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede in den bis zu einem Millimeter Kantenlänge großen Kristallen, die sich in drei Quarzampullen mit 0 %, 4 % und 8 % Vanadiumüberschuss gebildet hatten (in der vierten Ampulle befand sich zu Kontrollzwecken zwar ebenfalls stöchiometrisches Ausgangsmaterial, aber  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel): In der nominell stöchiometrischen Ampulle war quaderförmiges  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  kristallisiert, während in der 4 %-Charge sowohl  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  als auch  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  und in der 8 %-Charge ausschließlich das gewünschte  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  auftrat. Die zweifelsfreie Unterscheidung der beiden gleichfarbigen Substanzen gelingt am besten über den elektrischen Widerstand, da  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  ein Isolator ist. Wie die anschließende chemische Analyse mittels EDX und ICP ergab (vgl. Kapitel 5.2), wirkt sich auch hier ein erhöhter Vanadiumgehalt im Ausgangsmaterial nicht nachweisbar auf die Stöchiometrie der einkristallinen Produkte aus, beeinflusst aber offenbar maßgeblich die Art der wachsenden Kristalle: So stabilisiert ein erhöhter Vanadiumgehalt in den Edukten das Wachstum von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ , während der chemische Transport ausgehend von stöchiometrischen Polykristallen bei den gewählten Wachstumsparametern die Bildung von  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$ -Einkristallen begünstigt. Dieser Sachverhalt lässt sich auch als höhere Transportfähigkeit von Kupfer gegenüber Vanadium zumindest unter den vorliegenden Randbedingungen interpretieren und deckt sich mit der Beobachtung, dass in kupferhaltigen Systemen Iod als Transportmittel sehr verbreitet ist [Wilke88].

Wie Messungen des elektrischen Widerstands zeigten, konnten alle mit Iod als Transportmittel gezüchteten Einkristalle dem T-Typ zugeordnet werden. Dabei trat teilweise eine deutliche Erniedrigung der Phasenübergangstemperaturen  $T_{90}$  und  $T_{55}$  auf, die sich mit einem verminderten Restwiderstandsverhältnis korrelieren ließ (vgl. Kapitel 6.3, Abbildung 6.8).

Eine Steigerung auf bis zu 16 % Vanadiumüberschuss im polykristallinen Ausgangsmaterial brachte keine weitere nachweisbare Verbesserung der Qualität resultierender  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Kristalle. Dies gilt auch für die Erhöhung der Menge des Transportmittels um 50 bzw. 100 %.

Als sehr effektiv erwies sich hingegen die thermische Nachbehandlung der Kristalle, sofern die Temperatur nicht zu hoch gewählt wurde. Dies belegt der Vergleich von zwei Kristallen der Charge #1692, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden. Während der bei  $800^\circ\text{C}$  für drei Tage in einer evakuierten und abgeschlossenen Quarzampulle getemperte Einkristall keine Veränderung im Restwiderstand zeigte, ergab sich bei dem anderen Einkristall, der für zwei Tage einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  ausgesetzt war, eine erhebliche Verbesserung des Restwiderstandsverhältnisses von  $\text{RRR} = 2$  auf  $\text{RRR} = 15$  (s. Abbildung 5.5). Dieser befand sich in eine halbseitig geschlossene Quarzampulle, die unmittelbar an eine Turbomolekularpumpe angeschlossen war und horizontal in einen Rohr-Ofen ragte. Die Qualität des Vakuums war besser als  $10^{-6} \text{ hPa}$  zu Beginn und  $5 \cdot 10^{-8} \text{ hPa}$  vor Beendigung des Temperns.



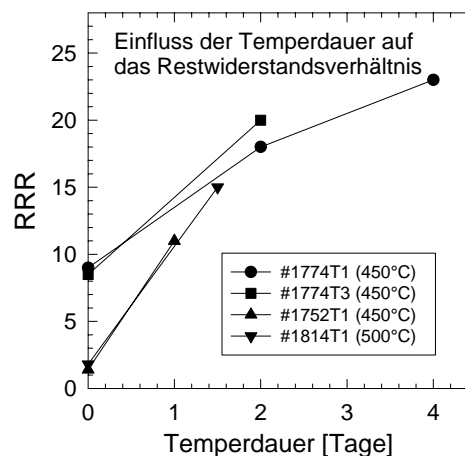
**Abbildung 5.5:** Verringerung des Restwiderstands und Temperaturerhöhung der Phasenübergänge durch Tempern bei  $450^\circ\text{C}$ .

Selbst bei qualitativ hochwertigen Proben mit Restwiderstandsverhältnis von etwa 10 konnte durch Tempern noch eine weitere Verbesserung im Restwiderstand

erzielt werden. Bei Probe #1774T1 ergab sich eine Halbierung des Restwiderstands nach zwei Tagen Temperns, eine Wiederholung führte nochmals zu einer Reduzierung um etwa 30 %. Diese Systematik ist Abbildung 5.6 als Funktion der Temperdauer auch für drei weitere Proben grafisch dargestellt.

Wie man dem Inset von Abbildung 5.5 entnimmt, erhöhte sich durch das Tempern auch die Temperatur der Phasenübergänge, ihre Schärfe nahm beträchtlich zu und die Hysteresebreite des  $T_{55}$ -Übergangs deutlich ab. Die Reproduzierbarkeit des Tempereinflusses auf Restwiderstand und Phasenübergangstemperaturen belegt Tabelle 5.1 anhand einiger weiterer getemperter Proben. Darüberhinaus wird deutlich, dass die Phasenübergangstemperaturen verschiedener Proben den gleichen Sättigungswerten zustreben.

Eine detaillierte Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Phasenübergangstemperaturen und dem Restwiderstandsverhältnis (als dem primären Qualitätsmaßstab), die sich als unabhängig von etwaigen Temperprozeduren erweist, wird in Kapitel 6.3 gegeben.



**Abbildung 5.6:** Einfluss der Temperdauer auf das Restwiderstandsverhältnis.

Probe	Temperparameter	RRR	$T_{55}$ [K]	$\Delta T_{55}$ [K]	$T_{90}$ [K]
#1774T1	450 °C, 48 h	9	55.5	2.0	89.5
	450 °C, 48 h	18	56.0	1.3	90.5
	450 °C, 96 h	24	56.0	1.3	90.5
#1774T3	450 °C, 48 h	8.5	55.5	2.0	89.0
	450 °C, 48 h	20	56.0	1.3	90.5
#1752T1	450 °C, 24 h	1.4	47.0	5.0	82.0
	450 °C, 24 h	11	55.5	1.7	90.0
	400 °C, 24 h	13	55.5	1.7	90.0
#1814T1	500 °C, 36 h	1.8	50.0	8.0	86.0
	500 °C, 36 h	15	56.0	1.2	90.0

**Tabelle 5.1:** Einfluss des Temperns auf Restwiderstand und Phasenübergangstemperatur.



Als Fazit der Temperversuche lässt sich festhalten, dass Einkristalle vom NT-Typ durch thermische Behandlung nicht zu beeinflussen und insbesondere nicht in solche vom T-Typ transformierbar sind. Da Tempern bei moderaten Temperaturen im Allgemeinen keinen Einfluss auf die Stöchiometrie hat, sondern im Wesentlichen das Ausheilen von Kristalldefekten bewirkt, und sich hier eine massive Verbesserung des Restwiderstandsverhältnisses als Maß für den Rückgang der Defektdichte nur für Kristalle des T-Typs zeigt, kann man schließen, dass nur diese nahezu die ideale Stöchiometrie von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  besitzen. Bei Kristallen vom NT-Typ verbleibt trotz derselben Temperprozeduren eine hohe Defektdichte, die verhindert, dass der Restwiderstand zurückgeht und sich die Kristallqualität soweit optimieren lässt, bis die intrinsischen Eigenschaften eines stöchiometrischen Systems klar hervortreten.

Insgesamt hat sich bestätigt, dass die Wahl des Transportmittels entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der sich bildenden Einkristalle hat: Die Verwendung von  $\text{TeCl}_4$  führte stets zu Eigenschaften, die hier als NT-Typ bezeichnet werden, während nur mit Iod Kristalle vom T-Typ erhalten werden konnten, die sich durch erkennbare Signaturen der Phasenübergänge und eine höheres Restwiderstandsverhältnis auszeichnen. Nur Kristalle vom T-Typ besitzen ein großes Optimierungspotential im Sinne einer Erhöhung des Restwiderstandsverhältnisses. Dies gelingt durch Variation weiterer Präparationsparameter, zu denen insbesondere Temperprozeduren zu zählen sind.

## 5.2. Stöchiometrie: EDX & ICP

Um nicht nur den empirischen Zusammenhang zwischen der Wahl des Transportmittels ( $\text{TeCl}_4$  bzw. Iod) und den resultierenden physikalischen Eigenschaften der so gewonnenen Einkristalle zu dokumentieren, sondern auch der Fragestellung nach den mikroskopischen Ursachen nachzugehen, wurden begleitend zur strukturellen Charakterisierung mittels Röntgendiffraktion (Kapitel 5.3) element-spezifische Analysemethoden herangezogen. Zum einen können dadurch Verunreinigungen mit Fremdelementen wie z.B. aus den Transportmitteln aufgespürt werden (Te, Cl, Iod), sofern sie nicht unterhalb der Nachweisgrenze der jeweiligen Methode liegen. Zum anderen können Abweichungen in der Stöchiometrie der drei Komponenten von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  identifiziert werden, beispielsweise eine Variation des Kationenverhältnisses aufgrund unterschiedlicher Transportraten der beiden Elemente.

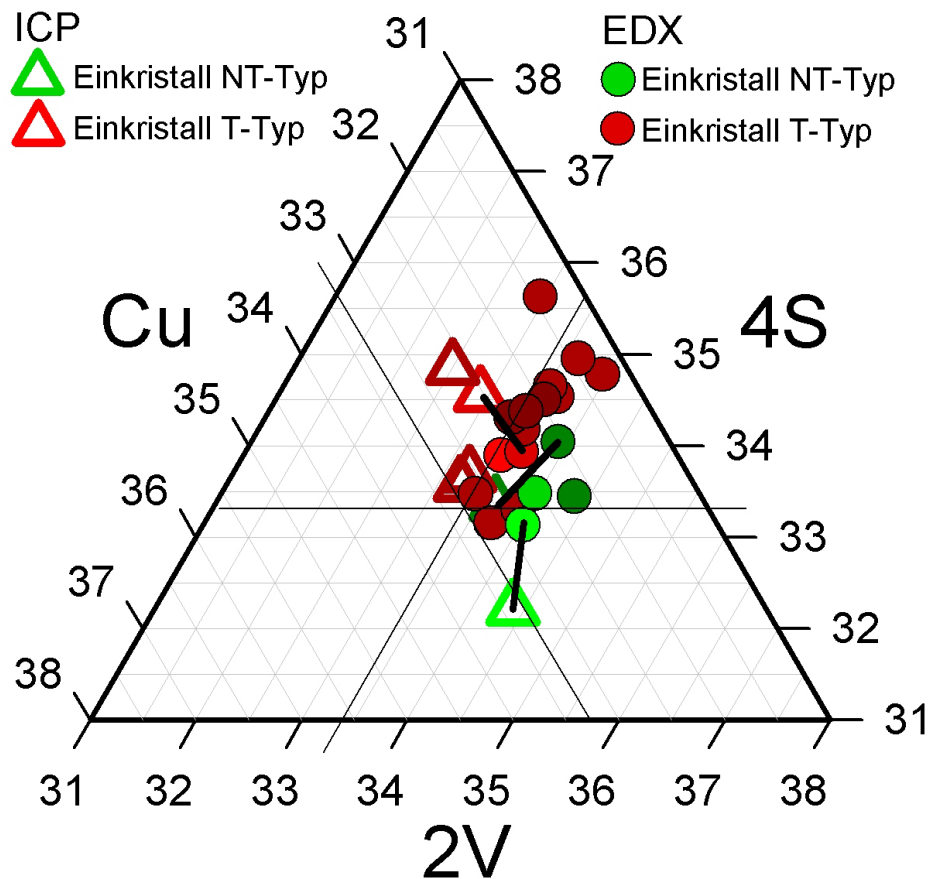
Zunächst soll der zuletzt genannten Zielsetzung nachgegangen werden.

### Stöchiometrie von $\text{CuV}_2\text{S}_4$

Abbildung 5.7 zeigt den zentralen Ausschnitt des ternären Phasendiagramms von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ , wobei die Achsen in den Verhältnissen Cu:2V:4S skaliert wurden, um alle drei Komponenten gleich zu gewichten (stöchiometrisches  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  läge damit genau im Zentrum des ternären Phasendiagramms). Dargestellt sind sowohl die Ergebnisse der EDX-Analyse (runde Symbole) als auch drei Datenpunkte, die mittels ICP ermittelt wurden (Dreieckige Symbole). Die Größe der Symbole entspricht den halben Fehlerangaben der jeweiligen Analyse-Software.

Alle EDX-Datenpunkte von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Kristallen des T-Typs (Iod-Transport, runde rote Symbole) befinden sich in einem schmalen Bereich rechts oberhalb des Zentrums. Dies entspricht einem optimalen Vanadiumgehalt bei leicht verringertem Cu:S-Verhältnis. Im Vergleich dazu liegen die Datenpunkte von NT-Kristallen ( $\text{TeCl}_4$ -Transport, runde grüne Symbole) etwas weiter rechts unterhalb (= höheres V:S-Verhältnis) und sogar in einem noch engeren Bereich. Daraus lässt sich auf einen Trend zu höherem Vanadiumgehalt in NT-Kristallen schließen, wobei allerdings die statistische Aussagekraft mit vier Datenpunkten für NT-Kristalle sehr gering einzuschätzen ist.

Zieht man zusätzlich die Ergebnisse der ICP-Analyse hinzu, erhärtet sich jedoch dieser Trend: Beide Datenpunkte (grüne Dreiecke) liegen rechts unterhalb der vier Messwerte von Kristallen des T-Typs (rote Dreiecke) und in der Nähe des entsprechenden Häufungspunkts aus der EDX-Analyse (grüne runde Symbole). Auffällig ist, dass die ICP-Daten in der Vertikalen (=Schwefelgehalt) wesentlich mehr streuen als in der Horizontalen (Cu:V-Verhältnis), was auf den höheren Fehler (ca. 3%) in der Messung des Schwefelgehalts zurückzuführen ist. Das Metallionenverhältnis weicht maximal 1 % von der Idealstöchiometrie ab, ein leichter Trend zu erhöhtem V:Cu-Verhältnis ist zu erahnen.



**Abbildung 5.7:** Zentraler Bereich des ternären Phasendiagramms von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  mit den Ergebnissen der Elementanalyse mittels EDX (runde Symbole) und ICP (dreieckige Symbole). Nach oben zunehmender Schwefel-, nach rechts unten Vanadium-, nach links unten Kupfergehalt. Die Größe der Datenpunkte entspricht der Hälfte der Fehlerangaben der Analyse-Software. Dunklere Symbole repräsentieren zunehmenden Vanadiumgehalt in der Einwaage. Linien verbinden Datenpunkte beider Methoden am selben Kristall.

Für die drei Proben, an denen sowohl ICP als auch EDX durchgeführt wurde (verbunden durch schwarze Balken), ist eine gute Übereinstimmung festzustellen: Die gegenseitigen Abweichungen betragen jeweils etwa 1 % und liegen damit innerhalb der Fehlertoleranzen beider Messmethoden.

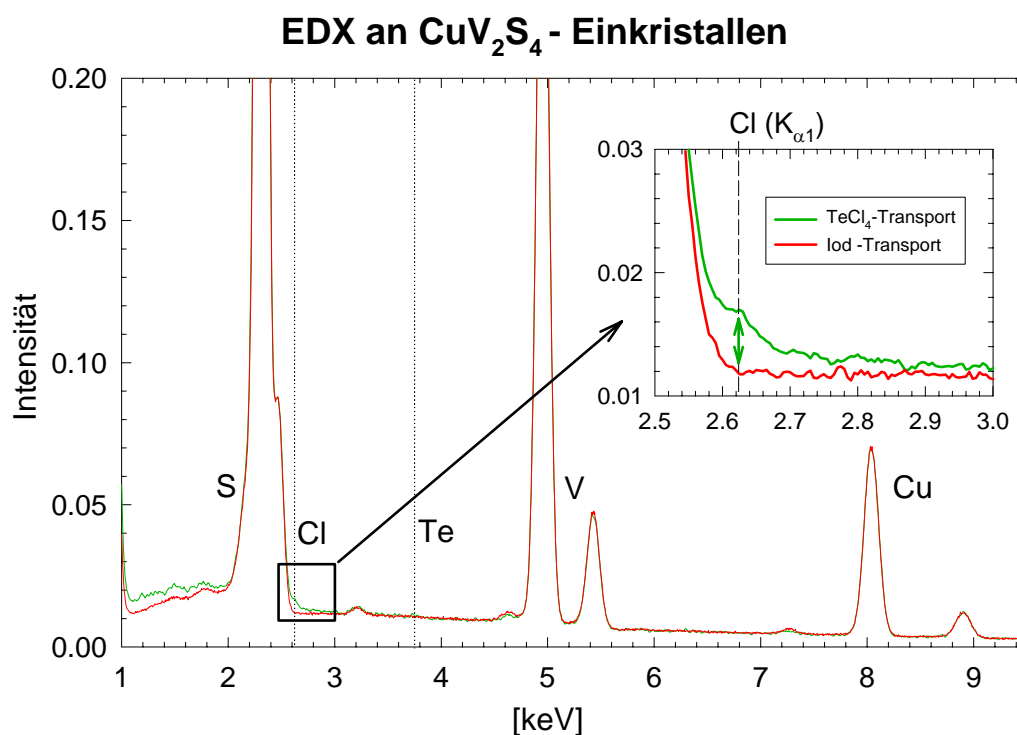
Die Unterschiede innerhalb der Einkristalle aus dem Iod-Transport folgen keiner erkennbaren Systematik als Funktion des Vanadiumüberschusses im Ausgangsmaterial (dunklere Symbole), gleiches gilt für die Kristalle aus dem  $\text{TeCl}_4$ -Transport. Es lässt sich also keine Korrelation zwischen dem Vanadiumgehalt des Ausgangsmaterials und dem der daraus gezüchteten Einkristalle nachweisen.

Insgesamt deutet die Häufung der Datenpunkte von NT- und T-Kristallen in

geringfügig unterschiedlichen Bereichen des ternären Phasendiagramms auf einen Trend zu leicht erhöhtem V-Gehalt beim NT-Typ hin (ca. 1 %). Als Erklärung käme eine für Vanadium im Gegensatz zu Kupfer selektiv höhere Transportrate mit  $\text{TeCl}_4$  anstatt Iod als Transportmittel in Frage. Dies wird untermauert durch eine ICP-Analyse von Resten der polykristallinen Ausgangssubstanz nach Durchführung des chemischen Transports. Mit  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel blieb ein deutlicher Kupferüberschuss ( $> 20\%$ ) zurück, während die gleichen Untersuchungen an Resten aus Iod-Transport zu Ergebnissen nahe an der Idealstöchiometrie führten. Dass Iod als Transportmittel für Kupfer effektiver ist als Chlor kann auch aus dem hohen Verbreitungsgrad von Iod bei der Zucht kupferhaltiger Kristalle [Wilke88] geschlossen werden.

### Fremdelemente in $\text{CuV}_2\text{S}_4$

Um der Vermutung nachzugehen, die Unterdrückung der Phasenübergänge in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Einkristallen vom NT-Typ könnten auf Verunreinigungen durch Einbau von Tellur oder Chlor aus dem Transportmittel verursacht sein, wurde gezielt nach diesen beiden Elementen gesucht.



**Abbildung 5.8:** Vergleich der EDX-Spektren zweier CVS-Einkristalle, normiert auf das Maximum der  $SK_{\alpha 1}$ -Linie bei 2.31 keV. Der Einkristall aus  $\text{TeCl}_4$ -Transport zeigt eine sehr geringe, aber klar erkennbare Kontamination mit Chlor im Gegensatz zum Einkristall aus Iod-Transport.

Abbildung 5.8 stellt die EDX-Spektren zweier Einkristalle gegenüber, für die unterschiedliche Transportmittel ( $\text{TeCl}_4$  bzw. Iod) bei der Kristallzucht verwendet wurden. Beide Spektren wurden an frischen Spaltflächen der Kristalle aufgenommen und sind wie erwartet nahezu identisch. Bei der Hauptemissionslinie von Chlor ( $2.62 \text{ keV}$ ) zeigt das Spektrum der Probe aus dem  $\text{TeCl}_4$ -Transport jedoch eine geringe, aber signifikante Erhöhung der Intensität gegenüber der Probe aus dem Iod-Transport. Die quantitative Auswertung ergab einen Chlor-Gehalt von  $0.20 \pm 0.04 \text{ at\%}$ . Auch für zahlreiche weitere Proben vom NT-Typ ergaben sich vergleichbare Spuren von Chlor, sofern auf hinreichend hohe Intensität und damit ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis Wert gelegt wurde. Die Elemente Tellur oder Iod waren in keiner der Proben nachzuweisen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der ICP-Analyse, die jedoch keine Aussage zum Chlor-Gehalt zulässt.

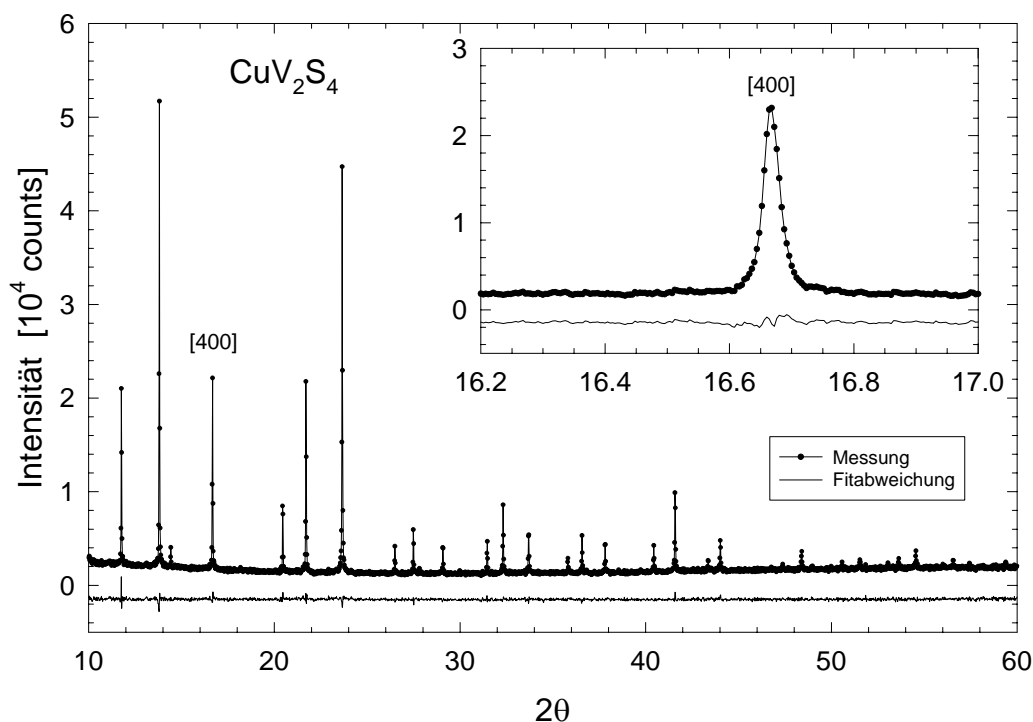
Insgesamt hat sich die naheliegende Annahme bestätigt, dass die Unterdrückung der Phasenübergänge bei Einkristallen vom NT-Typ in Zusammenhang steht mit dem Einbau von einem der Elemente des Transportmittels in die Kristallstruktur von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ . Die gefundene Kontamination mit Chlor erklärt auch, warum trotz der bei Kristallen aus Iod-Transport so erfolgreichen Temperbehandlung in diesem Fall keine Änderung im Widerstandsverlauf zu erzielen ist: Im Gegensatz zu thermodynamischen Fehlstellen bei Idealstöchiometrie lässt sich eine Fehlstellenkonzentration aufgrund von Fremdatomen durch langsames Abkühlen nicht reduzieren. Es bleibt festzuhalten, dass in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  bereits geringste Verunreinigungen und Fehlstellenkonzentrationen einen massiven Einfluss auf die Ausbildung der Ordnungsstrukturen der Ladungsdichtewelle haben.

## 5.3. Strukturelle Charakterisierung

### 5.3.1. Pulverdiffraktion

Alle polykristallinen Proben - meist auch die Zwischenprodukte bei wiederholtem Sintern - wurden standardmäßig mittels Pulverröntgendiffraktometrie charakterisiert. Dies geschieht in erster Linie, um Fremdphasen nachweisen bzw. ausschließen zu können sowie den Reaktionsfortschritt zu kontrollieren.

Darüberhinaus fanden für ausgewählte Proben Transmissions-Pulver-XRD-Messungen an einem Synchrotron statt<sup>1</sup>. Rietveld-Verfeinerungen dieser Spektren liefern neben den strukturellen Parametern - Symmetriegruppe und Gitterparameter - auch Besetzungs- und Auslenkungsfaktoren, die Rückschlüsse auf Stöchiometrie und Unordnungseffekte unterschiedlicher Gitterplätze zulassen. Untersucht wurde ein Teil des in den Druckexperimenten (vgl. Kapitel 6.4) verwendeten Polykristalls (T-Typ) sowie ein gemörserter Einkristall vom NT-Typ. Zielsetzung dieses direkten Vergleichs zwischen Kristallen vom T- und vom NT-Typ war die Suche nach Ursachen struktureller Natur für die deutlichen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften.



**Abbildung 5.9:** Pulver-XRD (Transmission) an polykristallinem  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ,  $\text{RRR} = 13$ .

<sup>1</sup>Synchrotron DESY (Hamburg), Beamline B2 am HASYLAB. Die Messungen wurden durchgeführt von Dr. S. Ebbinghaus, Lehrstuhl für Festkörperchemie, Universität Augsburg

	T-Typ (Polykristall)	NT-Typ (gemörs. Einkristall)
Symmetrie:	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
Gitterparameter:	9.81207 (9) Å	9.80999 (13) Å
Besetzungsfaktoren: Cu, V, S	1.00, 1.00, 1	0.99, <b>0.96</b> , 1
Auslenkungsfaktoren: Cu, V, S	0.94, 1.18, 0.75	<b>1.46, 1.55, 0.92</b>

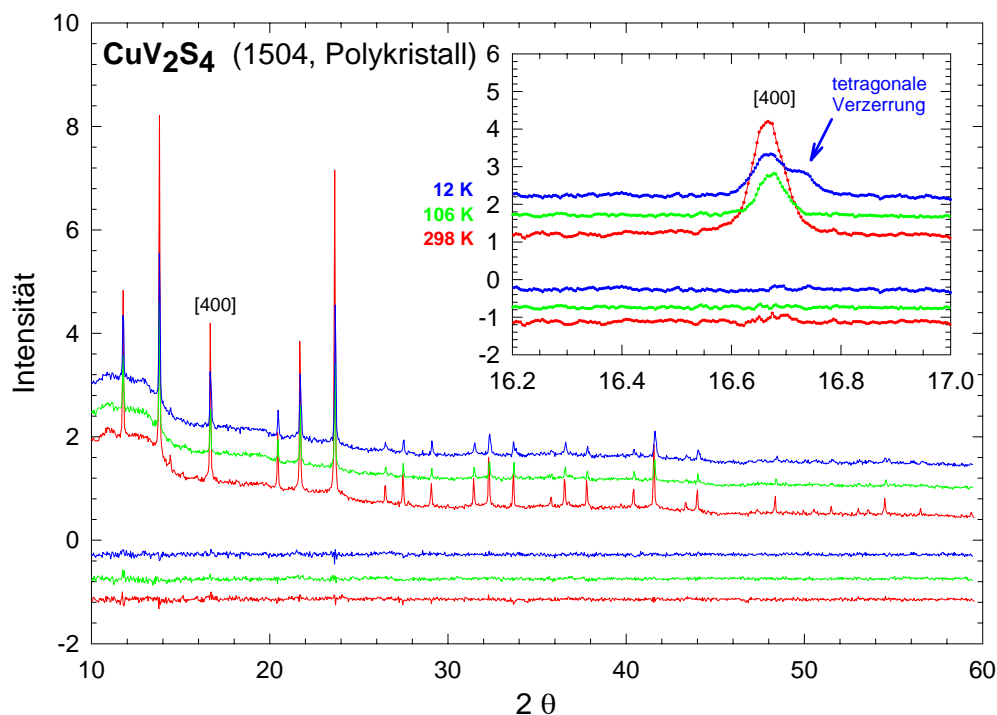
**Tabelle 5.2:** Vergleich der Strukturparameter von Polykristall (T-Typ) und gemörsertem Einkristall (NT-Typ) aus der Rietveld-Verfeinerung von Synchrotron-XRD-Daten. Fett: ungewöhnliche Werte.

Beide Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die jeweiligen Diffraktogramme sind nahezu identisch, daher ist nur eines davon in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Rietveld-Analyse bringt jedoch kleine Unterschiede zutage (Tabelle 5.2): Zwar besitzen beide Proben die Symmetriegruppe des kubischen Spinells ( $Fd\bar{3}m$ ), der Gitterparameter ist für den NT-Typ jedoch geringfügig (0.02 %) kleiner. Bei den Besetzungsfaktoren, die auf den Schwefelgehalt normiert angegeben sind, findet man für den Polykristall vom T-Typ die idealen Werte, während der gemörserte Einkristall vom NT-Typ beim Vanadiumplatz ein signifikantes Defizit (4 %) zeigt. Auch die Auslenkungsfaktoren sind für diesen Einkristall ungewöhnlich hoch, was auf strukturelle Unregelmäßigkeiten hinweist.

Ein Defizit auf dem Vanadiumplatz scheint den Ergebnissen der EDX-Analyse zu widersprechen, die eher den gegenteiligen Trend eines erhöhten V-Gehalts nahelegten. (vgl. Kapitel 5.2). Es ist jedoch zu unterscheiden, ob der Gesamtgehalt eines Elements detektiert wird (EDX oder ICP), oder ob nur der kohärente Anteil der Vanadiumionen auf den Oktaederplätzen erfasst wird (XRD). Vereinbar werden beide Ergebnisse unter der Annahme einer erhöhten Konzentration von Vanadium auf Tetraeder- oder Zwischengitterplätzen in NT-Kristallen bei gleichzeitiger Vakanz auf den Oktaederplätzen. Die Beobachtung einer deutlich erhöhten Transportrate bei Verwendung von  $\text{TeCl}_4$  und das niedrige Restwiderstandsverhältnis stützt die These stärkerer Unordnung in NT-Kristallen. Allerdings sollte dann durch Temperversuche die Besetzung der Vanadiumplätze zu verbessern sein. Ein insgesamt erhöhter Vanadiumgehalt könnte dennoch verhindern, dass sich die Signaturen der Phasenübergänge ausbilden und der Restwiderstand sinkt.

Für den Polykristall wurden zusätzlich Diffraktogramme als Funktion der Temperatur aufgenommen, um die strukturellen Veränderungen des hier präparierten Kristalls vom T-Typ beim Abkühlen durch die Phasenübergänge verfolgen und mit den gegensätzlichen Daten von [Fleming81] und [Tanaka97] vergleichen zu können.

Da der Strahlengang durch mehrere Kaptonfolien erfolgt, ergibt sich ein wesentlich höheres Untergrundsignal, das zudem eine starke Winkelabhängigkeit besitzt. Das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert sich und verringert die Aussichten,



**Abbildung 5.10:** Temperaturabhängigkeit der Pulver-XRD-Messungen (oberes Kurventripel) sowie Abweichungen zur Rietveld-Simulation (unteres Kurventripel).

Temperatur	12 K	106 K	298 K
Symmetrie:	$I4_1/amd$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
Gitterparameter:	a,b: 6.9197(3), c: 9.7508(4)	9.7816(3)	9.7920(1)
Atompositionen: Cu:	$(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$
V:	$(0, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
S:	$(0, x, y)$	$(x, x, x)$	$(x, x, x)$
Anionenparameter:	$x = 0.016, y = 0.257$	$x = 0.256$	$x = 0.256$
Auslenkungs- Cu:	0.64	0.84	1.24
faktoren : V:	0.80	1.00	1.40
S:	0.29	0.49	0.89

**Tabelle 5.3:** Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter (Polykristall, T-Typ).

schwache Überstrukturreflexe aufzulösen, wie sie bei Ausbildung der LDW erwartet werden. Eine tetragonale Verzerrung, die sich in einer Peakauflösung äußert, sollte jedoch aufgrund der hohen Intensität und Winkelauflösung in jedem Fall detektierbar sein. Es wurde bei Raumtemperatur ( $T = 298 \text{ K}$ ), geringfügig oberhalb von  $T_{90}$  ( $T = 106 \text{ K}$ ) und bei tiefstmöglicher Temperatur ( $T = 12 \text{ K}$ ) jeweils



ein Diffraktogramm aufgenommen. Wie aus Abbildung 5.10 ersichtlich, kann bei  $T = 12\text{ K}$  in der Tat eine Aufspaltung des kubischen [400]-Peaks nachgewiesen werden. Die Rietveld-Verfeinerung liefert eine tetragonale Einheitszelle mit einem 30 % größeren Unterschied der beiden Gitterkonstanten ( $\frac{\sqrt{2}a-c}{c} = 3.6\text{ ‰}$ ) als von Tanaka *et al.* mit 2.8 ‰ angegeben [Tanaka97]. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Auslenkungsfaktoren sind nicht ungewöhnlich und gehen mit abnehmender Temperatur erwartungsgemäß zurück.

### 5.3.2. Einkristalldiffraktometrie

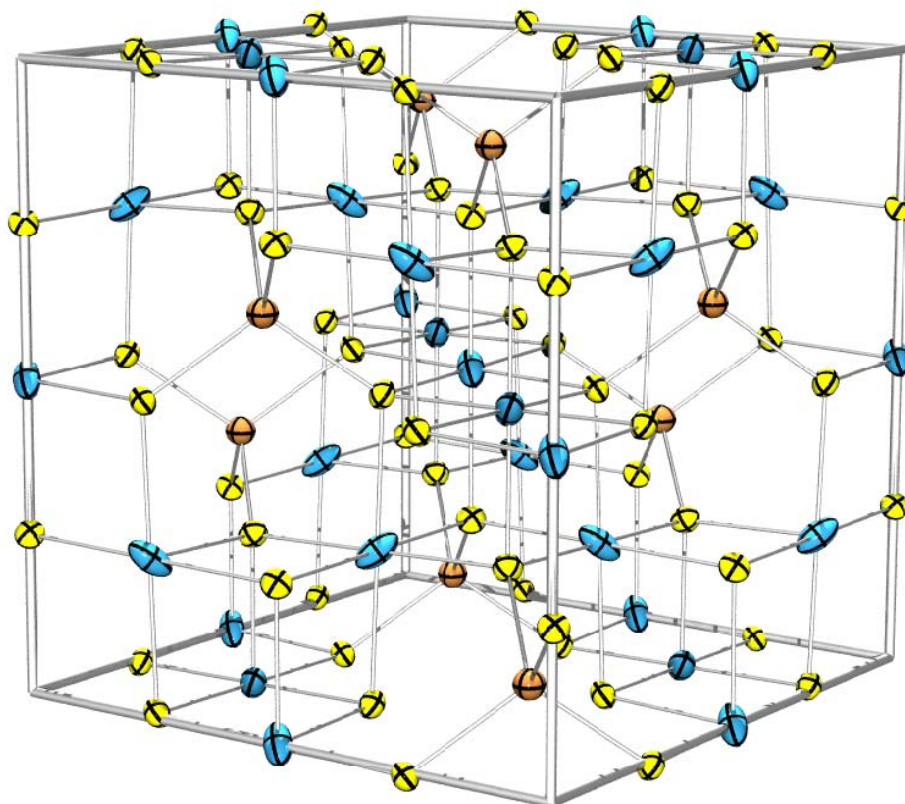
Temperaturabhängige Röntgendiffraktion wurde an einem getemperten oktaederförmigen Einkristall mit Kantenlänge von ca.  $20\text{ }\mu\text{m}$  durchgeführt<sup>2</sup> (Charge #1759t, RRR > 20). Für jede der eingeregelter Temperaturen (300 K, 95 K, 85 K, 60 K, 40 K, 14 K) wurde der Einkristall in 2°-Schritten über den Winkelbereich von 180° vermessen.

Bei 300 K liefert die Auswertung<sup>3</sup> ein kubisches Gitter mit Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ . Die Gitterkonstante beträgt  $9.810\text{ Å}$ . Es treten keine auffälligen Abweichungen von den für diese Raumgruppe geltenden Auslöschungsregeln auf. Allerdings resultiert aus den anisotropen Temperaturfaktoren ebenso wie aus den Messungen am Polykristall (Kapitel 5.3.1) für den Oktaederplatz des Vanadiums ein auffällig in Richtung der trigonalen Verzerrungskomponente des umgebenden S-Oktaeders gestreckter Auslenkungsellipsoid. Diese ungewöhnlich große Schwingungsamplitude des Vanadiums ist als Hinweis auf eine strukturelle Instabilität im V-Untergitter zu interpretieren und könnte entweder auf tatsächlich vorliegende stark anisotrope Oszillationsamplituden um eine einzige Gleichgewichtslage hindeuten, ist aber ebenso durch eine Aufspaltung des Vanadiumplatzes in zwei hinreichend dicht benachbarte Gitterplätze zu erklären. Eine statistische Besetzung von jeweils nur einem dieser beiden Gitterplätze mit einem Vanadiumatom würde ebenfalls zum beobachteten Resultat langgestreckter Ellipsoide für die gemittelte Atomposition führen. Das Auftreten von Korrelationen in der Besetzung und die Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung ist bei Raumtemperatur jedoch auszuschließen, da keine Überstrukturreflexe detektiert werden konnten, wie sie bei einer periodischen Modulation des Vanadium-Untergitters auftreten müssten. Dies ändert sich jedoch beim Abkühlen unterhalb des  $T_{90}$ -Übergangs.

Abbildung 5.12 zeigt Ausschnitte der Originalaufnahmen des (2,2,0)-Reflexes für vier ausgewählte Temperaturen. Neben dem bei allen Temperaturen klar erkennbaren Hauptreflex treten beim Abkühlen erstmals bei 85 K zusätzliche schwache Satellitenreflexe auf, die bei 60 K an Intensität gewinnen und ihren Abstand zum Hauptreflex geringfügig vergrößern. Bei 40 K und darunter sind

<sup>2</sup>Die Messungen wurden durchgeführt von G. Eickerling, Lehrstuhl für chemische Physik und Materialwissenschaften, Universität Augsburg

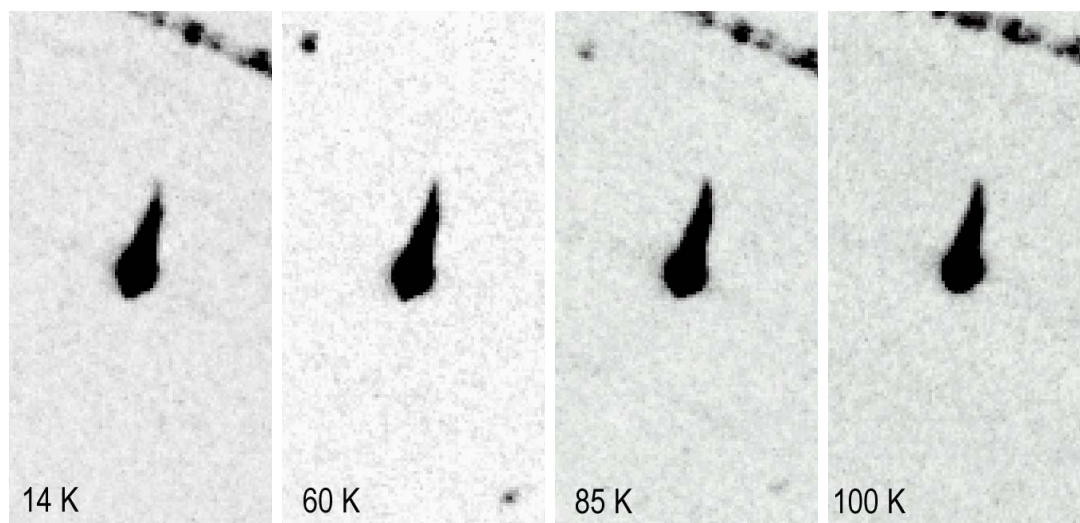
<sup>3</sup>Die vollständigen Daten der Strukturverfeinerung sind im Anhang B zu finden.



**Abbildung 5.11:** Auswertung der anisotropen Temperaturfaktoren (300 K) zeigt deutlich langgestreckte Auslenkungsellipsoide des Vanadiums (blau) im Gegensatz zu Schwefel (gelb) und Kupfer (orange).

diese Reflexe verschwunden, stattdessen können in anderen Aufnahmen neue Zusatzreflexe beobachtet werden. Die Indizierung dieser Zusatzreflexe gelingt weder innerhalb einer kubischen noch einer tetragonalen Zelle, selbst wenn sämtliche Auslöschungsbedingungen durch Wahl einer triklinen Zellsymmetrie unterdrückt werden. Um die Zusatzreflexe als Satelliten einer Überstruktur des Kristallgitters zu identifizieren, ist die computergestützte Rekonstruktion des reziproken Raums aus der Gesamtheit aller vorliegenden Datensätze notwendig. Die Projektion geeigneter Schnittebenen ermöglicht dann die Bestimmung von Lage und Längen reziproker Gittervektoren. Es zeigt sich, dass den Zusatzreflexen für  $T = 85\text{ K}$  in der Tat eine Überstruktur mit Gittervektor  $\vec{q} = \frac{1}{4} + \delta [110]$  und einem Misfitparameter  $\delta = 0.014$  zugeordnet werden kann. Bei  $60\text{ K}$  ist  $\delta$  verschwindend klein, so dass von einem Einrasten einer inkommensurablen in eine kommensurable Überstruktur zwischen diesen beiden Temperaturen ausgegangen werden kann ( $T_{81}$ -Übergang!). Die hier ermittelten Modulationsvektoren sind in Richtung und Länge nahezu identisch mit denjenigen von Fleming *et al.*, lediglich der Misfit-

parameter wird von den Autoren bei 85 K mit  $\delta=0.05$  deutlich höher angegeben. Dies wird plausibel, wenn man die rasche Abnahme von  $\delta$  bei Annäherung an den  $T_{81}$ -Phasenübergang zugrundelegt [Fleming81] und berücksichtigt, dass die von Fleming *et al.* beschriebene Probe bei 85 K aber noch 10 K oberhalb der Phasenübergangstemperatur von 75 K liegt, während die hier untersuchte Probe bei dieser Temperatur bereits wesentlich näher an ihrer etwa 6 K höheren Übergangstemperatur von  $T_{81}=81$  K liegt.

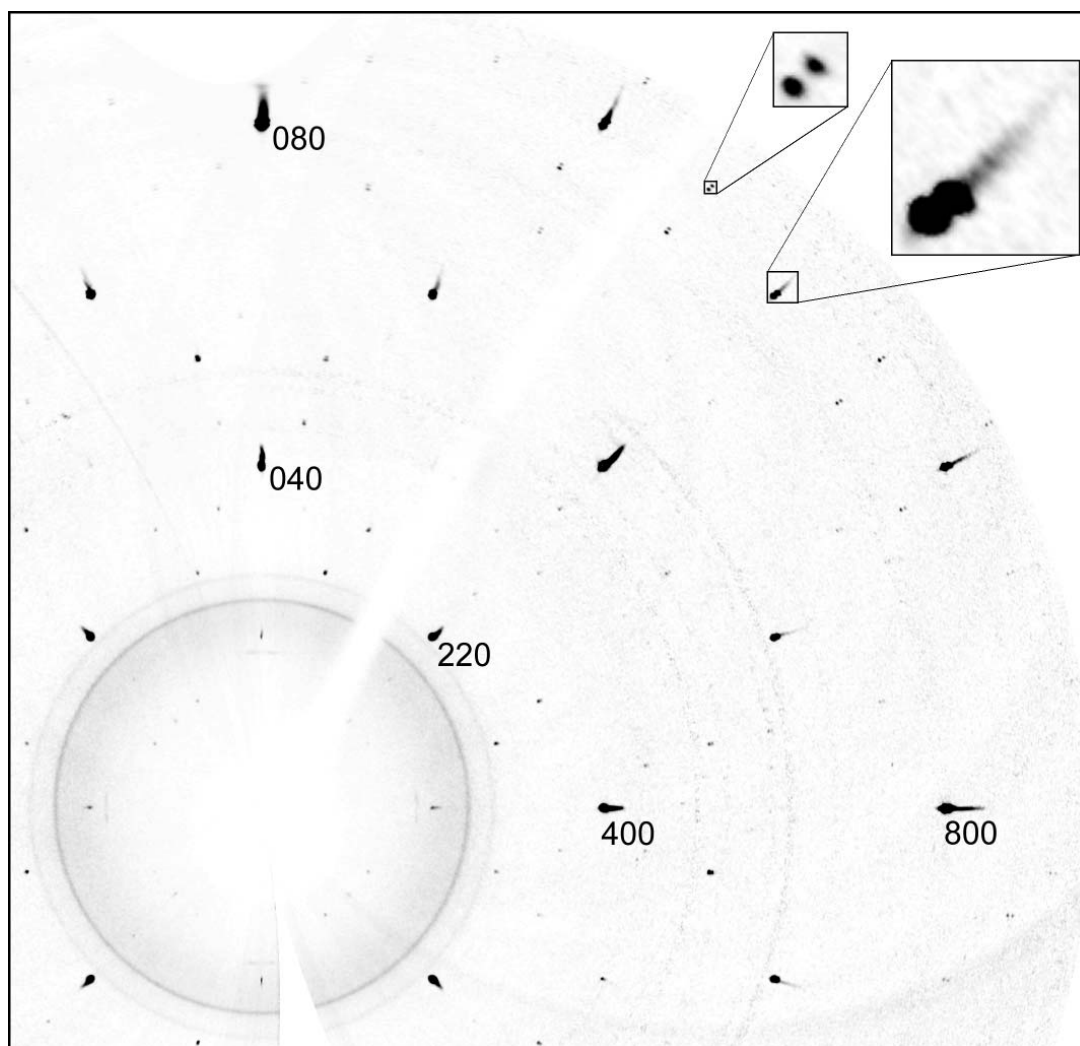


**Abbildung 5.12:** Temperaturabhängigkeit des Einkristall–Röntgendiffraktogramms zeigt in der Umgebung des  $(2,2,0)$ -Reflexes (Bildmitte) unterhalb von  $T_{90}$  zwei Zusatzreflexe (linke obere Ecke, rechte untere Ecke), die bis 60 K an Intensität gewinnen, ihre Position geringfügig verändern, und bei 14 K wieder verschwunden sind. Nur die 60 K-Aufnahme ist untergrundkorrigiert (fehlende streifenförmige Zusatzreflexe in rechter obere Ecke).

Eine Auffälligkeit stellt die fahnenartigen Verschmierung der Hauptreflexe zu größeren reziproken Gittervektoren dar. Sie ist unabhängig von der Temperatur und deutet auf eine erhöhte Mosaizität als Folge von Kristallbaufehlern hin.

Eine tetragonale Verzerrung des Gitters, wie sie von Tanaka *et al.* bei polykristallinen Proben beim Abkühlen durch den  $T_{90}$ -Übergang erstmals nachgewiesen wurde und auch in dieser Arbeit bestätigt werden konnte (Kapitel 5.3.1), ist aus den Originaldaten der Einkristalldiffraktometrie nicht unmittelbar ersichtlich. Während in Pulverdiffraktion alle drei in kubischer Notation symmetrieäquivalenten Reflexe (z.B.  $[400]$ ,  $[040]$ ,  $[004]$ ) gleichzeitig zur Intensität im Diffraktogramm beitragen und beim Einsetzen der symmetriebrechenden Veränderung von einer der drei Gitterkonstanten eine Peakaufspaltung im Intensitätsverhältnis 1:2 resultiert, kann in Einkristalldiffraktometrie erst nach Indizierung und Auswertung der Gesamtheit aller Datensätze Aufschluss über die zugrundeliegenden Gitterkonstanten gewonnen werden. Doch weder bei Raumtemperatur noch unterhalb

von  $T_{90}$  konnten Unterschiede der drei Gitterkonstanten festgestellt werden. Sowohl ein kubisches als auch ein tetragonales Strukturmodell führen zu vergleichbaren Übereinstimmungen mit den beobachteten Hauptreflexen des reziproken Gitters. Der Grund dafür erschließt sich aus der Form der Hauptreflexe. Ihre Breite im  $k$ -Raum beträgt mehr als die für den Fall der Bildung struktureller Domänen mit zyklisch vertauschten tetragonalen Gitterkonstanten zu erwartende Peakaufspaltung ( $\Delta k/k \approx 3\text{‰}$ ). Sie wäre damit nur etwa halb so groß wie die durch die beiden charakteristischen Wellenlängen  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  der Molybdän-Röntgenquelle erzeugte Aufspaltung ( $\Delta\lambda/\lambda \approx 6\text{‰}$ ). Letztere erkennt man sehr gut in den Satellitenreflexen mit hoher Indizierung (Abbildung 5.13).



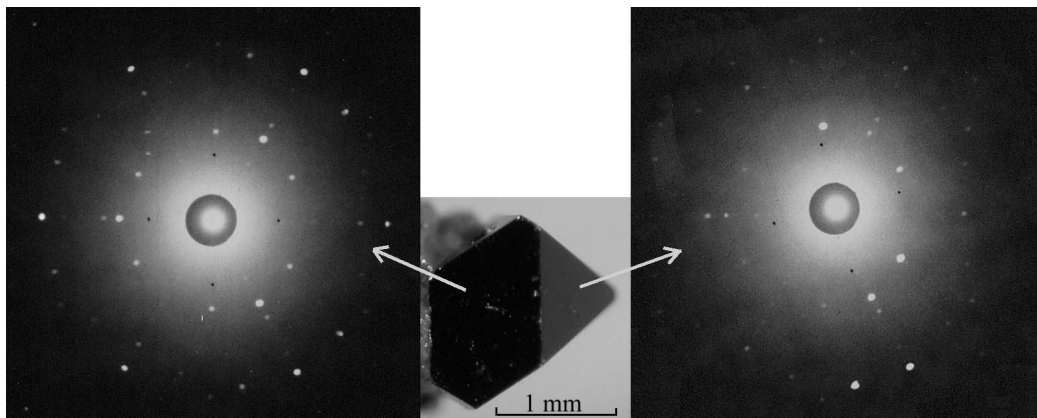
**Abbildung 5.13:** Aus Röntgendiffraktometrie rekonstruierter Schnitt durch die (001)-Ebene des reziproken Gitters für  $T = 60\text{ K}$ . Zahlreiche Überstruktureffekte sind erkennbar, sowie die  $\text{Mo } K_{\alpha_1}/K_{\alpha_2}$ -Aufspaltung für hohe  $k$ -Werte.



Aufgrund des gelungenen Nachweises der tetragonalen Verzerrung bei polykristallinen Proben, die auch im elektrischen Widerstand eine sehr gute Übereinstimmung mit den hier untersuchten Einkristallen (vom T-Typ) zeigen, kann trotz allem mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die bei Raumtemperatur vorliegende kubische Gittersymmetrie beim Abkühlen durch den Phasenübergang  $T_{90}$  auch in Einkristallen gebrochen wird. Die Ausbildung einer tetragonalen Verzerrung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Tanaka *et al.* [Tanaka97], während sie der von Fleming *et al.* aufgrund von Messungen am Einkristall vorgeschlagenen Beibehaltung kubischer Symmetrie für  $T < T_{90}$  widerspricht [Fleming81].

### 5.3.3. Laue-Diffraktion

Einkristallcharakterisierung mit der Laue-Methode ist zwar weniger präzise und aussagekräftig als die wellenlängenselektive Einkristalldiffraktometrie, mit ihr können aber auch größere Einkristalle untersucht und grobe strukturelle Unregelmäßigkeiten wie z. B. Verzwilligungen nachgewiesen werden. Abbildung 5.14 zeigt einen  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Einkristall (T-Typ, ungetempert) und zwei dazugehörige Laue-Aufnahmen senkrecht zu den beiden sichtbaren Kristalloberflächen. Die linke Aufnahme zeigt klar erkennbar die dreizählige Symmetrie einer kubischen (111)-Oberfläche, die rechte Aufnahme die benachbarte  $(11\bar{1})$ -Oberfläche. Auch diese besitzt dreizählige Symmetrie in den Positionen der Laue-Reflexe, jedoch mit stark symmetriebrechend veränderten Intensitäten. Das Beugungsbild bleibt jeweils unverändert, wenn die Probe senkrecht zum Strahl (Strahldurchmesser ca.  $150\text{ }\mu\text{m}$ ) verschoben und damit eine andere Stelle derselben Oberfläche beleucht-



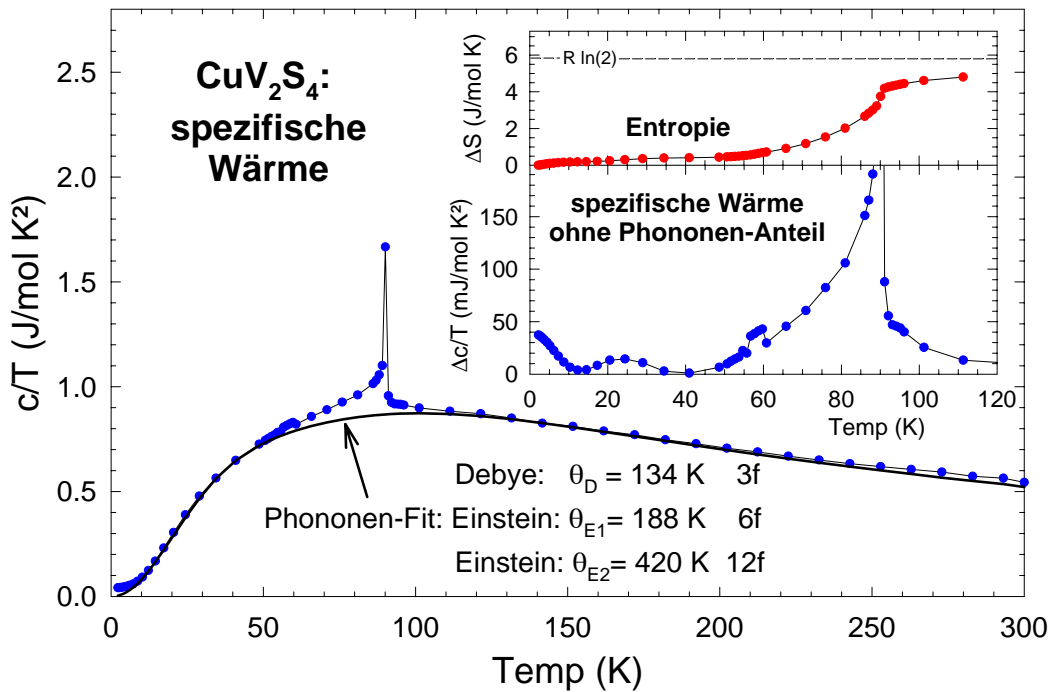
**Abbildung 5.14:**  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Einkristall (#1774T2) sowie die Laue-Aufnahme der Sechseckfläche (links) sowie der Dreiecksfläche (rechts). Beide Laue-Aufnahmen zeigen dreizählige Symmetrie in den Positionen der Reflexe, aber nur die linke Aufnahme auch in den Intensitäten.

tet wird. Bei genauer Betrachtung sehr intensiver Laue-Reflexe kann jedoch eine Aufspaltung in mehrere dicht benachbarte Reflexe vermutet werden. Die anschließende Untersuchung eines Bruchstücks dieses Kristalls mit einem Einkristalldiffraktometer zeigte, dass der Einkristall aus mehreren Individuen zusammengesetzt sein muss. Da in den Laue-Aufnahmen keine Reflex-Muster auftauchen, die deutlich von der dreizähligen Symmetrie der stets senkrecht belichteten (111)-Oberfläche abweichen, können diese einkristallinen Individuen nur um sehr kleine Winkel gegeneinander verkippt sein.

Bei einer Vielzahl durchgeführter Laue-Aufnahmen an verschiedenen Proben war das Auftreten hochsymmetrischer Intensitäten stets die Ausnahme, allerdings waren die Intensitätsvariationen in der Regel deutlich geringer als in der rechten Aufnahme von Abbildung 5.14. Es muss daher angenommen werden, dass die meisten der mit Laue-Diffraktometrie untersuchten Kristalle aus mehreren leicht gegeneinander verkippten Individuen bestehen. Das Ausheilen der Kleinwinkelkorngrenzen durch Tempern könnte einen wesentlichen Beitrag zur deutlichen Verbesserung des Restwiderstandsverhältnisses und der Ausbildung von makroskopischen Anisotropieeffekten darstellen (vgl. Kapitel 6.3.2). Eine weitergehende systematische Untersuchung des Einflusses von Temperbehandlungen auf die Defektstrukturen der Einkristalle ist geplant.

## 6. Messungen an $\text{CuV}_2\text{S}_4$

### 6.1. Spezifische Wärme



**Abbildung 6.1:** Spezifische Wärme eines  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Einkristalls (#1752), im unteren Inset nach Abzug des Phononenanteils, darüber die daraus bestimmte Entropie.

Die spezifische Wärme von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  wurde an Einkristallen vom T-Typ mit Restwiderstandsverhältnissen von  $\text{RRR} > 12$  bestimmt.<sup>1</sup>

In der Auftragung von  $C/T$  über  $T$  erkennt man den dominanten phononischen Anteil und eine klare Signatur des  $T_{90}$ -Übergangs in Form einer scharfen Spitze, die zu tieferen Temperaturen nur zögerlich abklingt (Abbildung 6.1). Nach Abzug einer Fitfunktion<sup>2</sup> für die spezifische Wärme der Phononen tritt unterhalb von

<sup>1</sup>Die Messungen wurden durchgeführt von Dr. E.W. Scheidt, Lehrstuhl für chemische Physik und Materialwissenschaften, Universität Augsburg

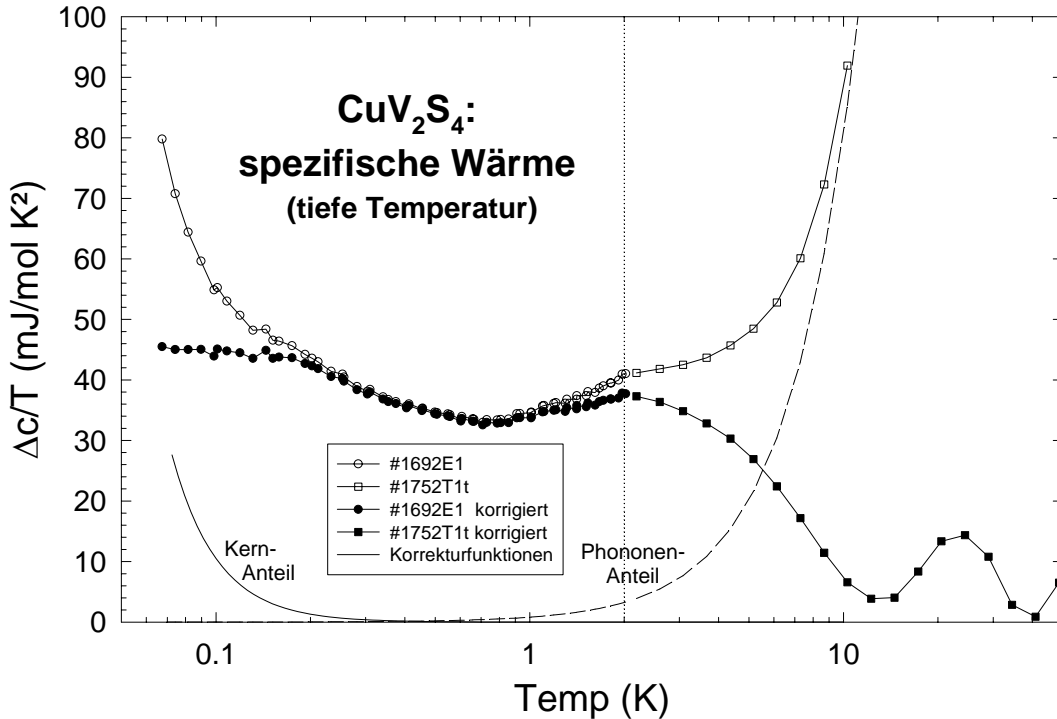
<sup>2</sup>Die Fitfunktion berücksichtigt die drei akustischen und sechs optischen Freiheitsgrade der beiden V-Atome ( $\Theta_{\text{Debye}}=134\text{ K}$ ,  $\Theta_{\text{Einstein}}=188\text{ K}$ ) sowie 12 optische Freiheitsgrade der vier S-Atome ( $\Theta_{\text{Einstein}}=420\text{ K}$ )

60 K eine kleine Anomalie deutlicher hervor (unterer Inset in Abbildung 6.1), welche mit dem  $T_{55}$ -Phasenübergang assoziiert werden kann.

Der elektronische Anteil der Entropie zeigt von tiefen Temperaturen beginnend eine gleichmäßige Zunahme bis zum Phasenübergang bei  $T_{90}$  und sättigt dort bei einem Wert in der Größenordnung von etwa  $R \ln(2) = 5.8 \text{ J/mol K}$  (oberer Inset Abbildung 6.1). Dies entspricht einem Zwei-Niveau System, dessen Entropie bis 100 K nahezu seinen Maximalwert erreicht hat.

Eine Messung im Magnetfeld von  $9 \text{ T}$  zeigte keine Änderungen. Das bedeutet, dass  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  auf einer Energieskala von  $\mu_B B = \mu_B \cdot 9 \text{ T} = 0.5 \text{ meV} = k_B \cdot 6 \text{ K}$  (durch Magnetfelder) nicht zu beeinflussen ist und charakteristische Temperaturskalen deutlich höher liegen müssen als  $6 \text{ K}$ . Die Unabhängigkeit der spezifischen Wärme vom Magnetfeld wird auch in  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  beobachtet [Brando02].

Unterhalb von etwa  $5 \text{ K}$  werden die Phononenbeiträge zur spezifischen Wärme zunehmend vernachlässigbar und es verbleibt der elektronische Anteil, welcher gegen  $T = 0 \text{ K}$  extrapoliert auf einen Sommerfeldkoeffizienten von  $\gamma = 37 \text{ mJ/mol K}^2$  zu streben scheint (unterer Inset Abbildung 6.1). Dies wird bestätigt durch eine zusätzliche Messung bei tiefsten Temperaturen ( $50 \text{ mK} < T < 2.5 \text{ K}$ ). In einer Auftragung von  $\Delta C/T$  über  $\log(T)$  (Abbil-



**Abbildung 6.2:** Tieftemperaturbereich der spezifischen Wärme von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  zeigt nur noch eine geringe Temperaturabhängigkeit nach Abzug von Phononen- und Kernmomentanteilen.



dung 6.2) beobachtet man unterhalb von etwa  $2\text{ K}$  keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit mehr, sofern die bei etwa  $1\text{ K}$  einsetzenden Beiträge der Quadrupolmomente der  $^{32}\text{S}$ -Kerne abgezogen werden, welche im magnetischen Nullfeld den Hauptbeitrag zur Entropie aller Kernmomente darstellen und auf einen ausgeprägten internen elektrischen Feldgradienten hindeuten. Insbesondere findet man keinen linearen Anstieg für abnehmende Temperatur, wie man es für ein SF-System mit Kondo-Temperaturen in der Größenordnung von bis zu  $30\text{ K}$  erwarten würde.

Der hier an  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  vom T-Typ ermittelte Sommerfeldkoeffizient ist gegenüber dem von Hagino *et al.* mit  $\gamma = 62\text{ mJ/mol K}^2$  an Kristallen des NT-Typs ermittelten Wert um etwa 30 % geringer [Hagino94], beträgt aber immer noch das Dreifache dessen, was sich aufgrund der LDA-Zustandsdichte am Fermi-Niveau entsprechend  $\gamma = \pi^2/3 k_B^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F)$  ergäbe. Dies ist weit mehr, als man für konventionelle Metalle erwartet, im Vergleich mit dem "Enhancement"-Faktor von 29 in  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  aber um etwa eine Größenordnung geringer.

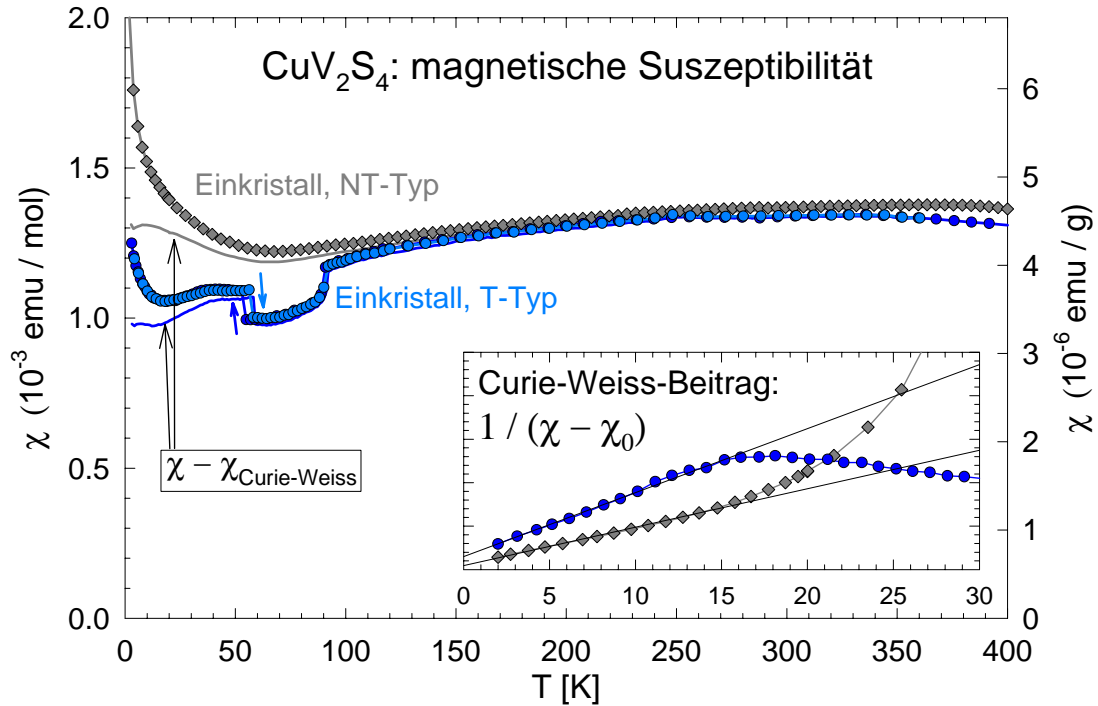
## 6.2. Magnetische Suszeptibilität

Messungen der magnetischen DC-Suszeptibilität wurden mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit von Messungen an unterschiedlichen Proben zu gewährleisten, wurde für alle untersuchten Proben dieselbe Messfeldstärke von  $0.1\text{ T}$  gewählt.

Die Ergebnisse der SQUID-Messungen an  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  bestätigen weitgehend experimentelle Daten von Di Salvo *et al.*, wonach dieses Thiospinell eine ungewöhnlich hohe und schwach variierende DC-Suszeptibilität zeigt, die nahe Raumtemperatur über ein sehr flaches Maximum geht. Im Vergleich zu anderen Kupfer-Thiospinellen  $\text{CuMe}_2\text{S}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) ist sie mit  $10^{-3}\text{ emu/mol}$  um etwa eine Größenordnung erhöht, was auf stark korrelierte Leitungselektronen und eine erhöhte Zustandsdichte am Fermi-Niveau hindeutet [DiSalvo82].

Wie man Abbildung 6.3 entnehmen kann, sind beim Einkristall des NT-Typs keine Indizien für Phasenübergänge erkennbar, die Größenordnung und der Verlauf der Suszeptibilität ist bei hohen Temperaturen aber vergleichbar mit der des T-Typ Einkristalls. Dessen Signal ist zwischen den Phasenübergängen  $T_{90}$  und  $T_{55}$  deutlich reduziert, wobei nur bei  $T_{55}$  eine etwa  $4\text{ K}$  breite Hysterese zwischen Aufwärm- und Abkühlmessung auftritt.

Der Tieftemperaturbereich wird je nach Konzentration magnetischer Störstellen von einem unterschiedlich starken Curie-artigen Anstieg überlagert. Dieser lässt sich anhand einer Anpassung rechnerisch ermitteln und von den Daten subtrahieren, so dass man zu den durchgezogenen Linien in Abbildung 6.3 gelangt. Als Fitfunktion wurde dazu die Summe aus einem temperaturunabhängi-



**Abbildung 6.3:** Magnetische DC-Suszeptibilität von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  für Einkristalle vom T- und NT-Typ. Abkühl- und anschließende Aufwärmessungen wurden jeweils bei angelegtem Messfeld durchgeführt ("field cooled"). Die durchgezogenen Linien ergeben sich nach Abzug eines angepassten Curie-Weiss-Beitrags aufgrund magnetischer Störstellen. Der Inset belegt die Linearität des inversen Curie-Weiss-Beitrags für tiefe Temperaturen.

gen Pauli-paramagnetischen Beitrag  $\chi_0$  und einem Curie-Weiß-Gesetz angesetzt:

$$\chi_{cw}(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}$$

Dabei bezeichnet  $C$  die Curie-Konstante und  $\Theta$  die paramagnetische Curie-Weiß-Temperatur. Die Ergebnisse der drei Fitparameter ( $\chi_0$ ,  $C$ ,  $\Theta$ ) sind für alle mit dem SQUID untersuchten Proben in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Ebenso ist darin die Konzentration magnetischer Verunreinigungen ersichtlich, wie sie sich unter vereinfachter Annahme lokalisierter Spins der Größe  $S = \frac{1}{2}$  als obere Abschätzung aus der Curie-Konstante  $C$  ergibt. Als Maß für die Qualität der Proben ist auch das Restwiderstandsverhältnis mit angegeben.

Beim Vergleich von T- und NT-Kristallen fällt auf, dass die Curie-Konstanten von Kristallen des NT-Typs etwa das Doppelte betragen wie die vom T-Typ. Aus der Proportionalität der Curie-Weiss-Konstante zur Anzahl paramagnetischer Spinnomente lässt sich schlussfolgern, dass in Kristallen vom NT-Typ deutlich mehr magnetische Störstellen vorliegen als in jenen vom T-Typ. Da weder das

Typ	Probe	Masse [mg]	RRR	$\chi_0$ [ $\frac{\text{emu}}{\text{kmol}}$ ]	$\chi_{300\text{ K}}$ [ $\frac{\text{emu}}{\text{kmol}}$ ]	$\theta$ [K]	C [ $\frac{\text{emu K}}{\text{kmol}}$ ]	Störs.- konz. ( $S = \frac{1}{2}$ ) [%]
NT	#1501E1	39.8	1.1	1.44	1.5	-1.75	2.34	0.62
	#1656	19.0	1.1	1.31	1.4	-1.42	2.38	0.63
T	#1752T1	2.5	1.4	0.98	1.2	-1.64	0.59	0.16
	#1752T1t	2.5	10.8	0.98	1.4	-2.09	1.38	0.37
	#1692E1	1.7	16.8	1.35	1.8	-3.59	1.44	0.38

**Tabelle 6.1:** Fitparameter für das Curie-Weiss-Gesetz im Tieftemperaturbereich der magnetischen Suszeptibilität.

$\text{S}^{2-}$ -Anion noch das  $\text{Cu}^+$ -Kation ( $d^{10}$ ) ein magnetisches Moment besitzt, sollten Fehlstellen auf den entsprechenden Untergittern keine Veränderungen im Magnetismus verursachen, während die Ausbildung lokaler magnetischer Momente im Vanadium-Untergitter durch die Aufhebung der Frustration begünstigt werden sollte. Dies wäre konsistent mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (vgl. Kapitel 5.3.1), wonach NT-Kristalle einen signifikant reduzierten Besetzungsfaktor des Vanadiumplatzes aufweisen. Darüberhinaus können zusätzliche Punktdefekte wie z.B. Vanadiumionen auf Zwischengitterplätzen ebenfalls Beiträge zum beobachteten Curie-Weiss-Verhalten bei tiefen Temperaturen leisten.

## 6.3. Elektronischer Transport

### 6.3.1. Polykristalle

#### Elektrischer Widerstand

In Abbildung 6.4 ist der spezifische elektrische Widerstand von drei Polykristallen dargestellt. Die oberste Kurve (Probe #1630) besitzt nahezu den Widerstandsverlauf von Einkristallen des NT-Typs, wie sie einleitend in Abbildung 4.7 zitiert wurden, mit dem Unterschied, dass der Restwiderstand geringfügig unterhalb des 130 K-Minimums liegt. Es sind keine scharfen Strukturen als Funktion der Temperatur erkennbar, die sich mit den Phasenübergängen  $T_{55}$  und  $T_{90}$  assoziieren ließen. Dies ändert sich für Probe #1435, die eine schwach hysteretische Struktur um 50 K und ein Maximum bei 80 K besitzt. Das Restwiderstandsverhältnis (RRR: Residual Resistivity Ratio) ist mit  $\text{RRR}=1.5$  sehr gering im Gegensatz zum  $\text{RRR}=12.4$  von Probe #1505. Sehr markant zeichnet sich die Hysterese bei  $T_{55}$  ab, während das Maximum knapp unterhalb 90 K dem Phasenübergang  $T_{90}$  zuzuordnen ist. Für die sehr breite und schwach ausgeprägte Hysterese mit Zentrum bei 160 K kann eine  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Fremdphase dieser Probe aufgrund einer Sauerstoffkontamination der Kristalloberfläche verantwortlich gemacht werden (s. Anhang A).

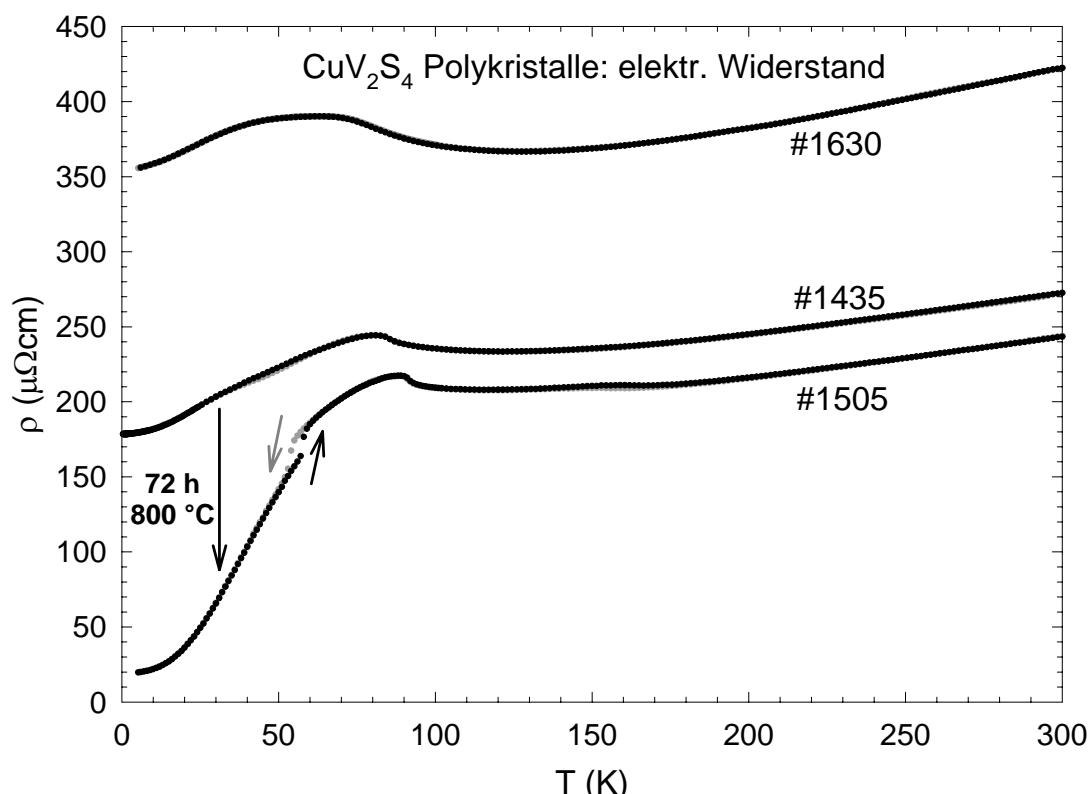


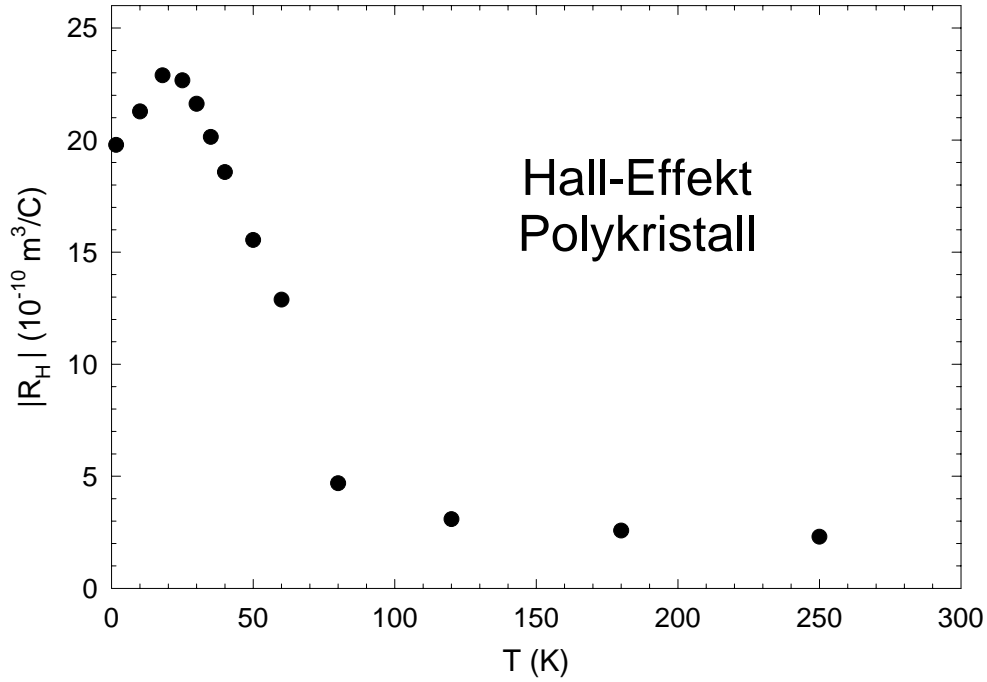
Abbildung 6.4: Elektrischer Widerstand verschiedener  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Polykristalle.

Als Hauptgrund für den etwa doppelt so hohen Absolutwiderstand und die Unterdrückung von Phasenübergängen bei Probe #1630 im Vergleich mit den beiden anderen abgebildeten Kurven ist der Vanadiumüberschuss von 2 % anzunehmen. Dieser wurde eingewogen, um bei der späteren Verwendung des Polykristalls als Ausgangsmaterial im chemischen Transport mit Iod als Transportmittel die beobachtete geringere Transportrate von Vanadium im Vergleich zu Kupfer zu kompensieren. Der Unterschied im Absolutwert der beiden anderen gezeigten Kurven liegt im Rahmen der Fehlerbreite des Geometriefaktors, kann aber ebenso wie die Ausprägung der Phasenübergänge und die Verringerung des Restwiderstands auf die Temperprozedur zurückgeführt werden, die Probe #1435 in Probe #1505 überführte (vgl. Kapitel 5.1.1).

### Hall-Effekt

Abbildung 6.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Hall-Konstante für den  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  Polykristall #1505.<sup>3</sup> Von Raumtemperatur beginnend zeigt sie beim

<sup>3</sup>Da die Beseitigung einer experimentellen Unsicherheit am Vorzeichen von  $R_H$  versäumt wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Hall-Effekt insgesamt negativ ist

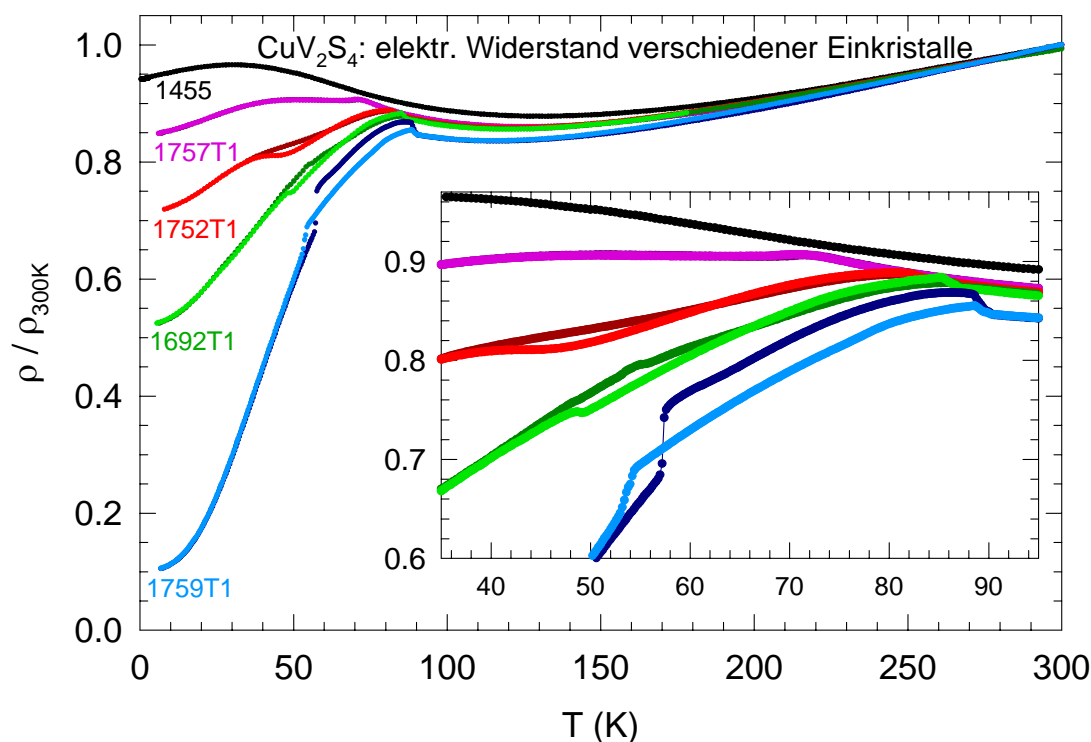


**Abbildung 6.5:** Temperaturabhängigkeit der Hall-Konstante  $R_H$  eines  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Polykristalls vom T-Typ (#1505).

Abkühlen bis zu  $T = 80 \text{ K}$  und damit unterhalb des  $T_{90}$ -Phasenübergangs nur eine geringe Variation. Anschließend erfolgt ein massiver Anstieg bis zu einem Maximum bei etwa  $30 \text{ K}$ , dem ein kleiner Rückgang um 13% auf einen Wert  $R_H = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{C}$  bei  $T = 0.4 \text{ K}$  folgt. Der Temperaturbereich der stärksten Änderungen im Hall-Effekt scheint mit dem Widerstandssignal dieser Probe zu korrespondieren (unterste Kurve der Abbildung 6.4). Keiner der beiden Phasenübergänge  $T_{90}$  und  $T_{55}$  wirkt sich, soweit man das bei der geringen Punktdichte beurteilen kann, auf den Kurvenverlauf in Form abrupter Änderungen aus. Ein vergleichbarer Verlauf des Hall-Koeffizienten wird auch von  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  berichtet, wobei dieser im Gegensatz zum  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  bei Raumtemperatur geringfügig negativ ist und daher der Anstieg beim Abkühlen mit einem Vorzeichenwechsel verknüpft ist (bei etwa  $60 \text{ K}$ ). Unterhalb von  $40 \text{ K}$  setzt eine starke Temperaturabhängigkeit mit einem Maximum bei  $15 \text{ K}$  ein und einem anschließenden Abfall auf weniger als die Hälfte für  $T \approx 0 \text{ K}$  [Takagi99]. Die Autoren weisen auf die Ähnlichkeit zu typischen SF-Systemen hin und erklären dies mit der einsetzenden Ausbildung kohärenter Quasiteilchen unterhalb  $T^* = 30 \text{ K}$ .

Die Auswertung des Raumtemperaturwerts der Hall-Konstante für ein Ein-Band-Modell liefert gemäß Gleichung 2.6 eine Ladungsträgerkonzentration von  $n_e = 2.8 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$  bzw. 1.67 Elektronen/V-Atom. Dies korrespondiert gut mit der formalen Valenz des Vanadiums ( $\text{V}^{3.5+}$ ,  $3d^{1.5}$ ).

## 6.3.2. Einkristalle



**Abbildung 6.6:** Elektrischer Widerstand verschiedener  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Einkristalle (dunklere Kurven: Abkühlen, hellere Kurven: Aufwärmen).

Abbildung 6.6 zeigt den auf Raumtemperatur normierten elektrischen Widerstand verschiedener  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  Einkristalle (dunklere Kurve: Abkühlmessung, hellere Kurve: Aufwärmmessung) aus unterschiedlichen Charges. Die Normierung auf den Raumtemperaturwert ist ein gängiges Verfahren, wenn eine Bestimmung des Geometriefaktors der Proben nicht möglich oder mit einem zu großen Fehler behaftet ist. Zudem wird die Vergleichbarkeit relativer Änderungen verschiedener Proben erleichtert. Jede der dargestellten Widerstandsverläufe ist insofern repräsentativ für die jeweilige Charge, als

Charge	Probe	RRR	$T_{55}$ [K]	$\Delta T_{55}$ [K]	$T_{90}$ [K]
#1691	T1	1.5	48	14	82
	T2	1.4	47	16	82
#1692	T2	1.9	52	6	87
	T3	2.1	49	12	88
#1774	T1	9	55.5	4	89
	T3	8.3	55.5	4	89
	T4	7.2	55.5	4	89

**Tabelle 6.2:** Geringe Probenunterschiede innerhalb derselben Charge.

sich bei stichprobenartig durchgeführten Messungen an mehreren Kristallen derselben Charge nur eine geringe Streuung in den charakteristischen Merkmalen wie dem Restwiderstandsverhältnis oder der Lage und Schärfe ggf. auftretender Phasenübergänge feststellen ließ. Tabelle 6.2 belegt die Homogenität der Kristalleigenschaften innerhalb einer Charge.

Die oberste Kurve von Abbildung 6.6 zeigt den typischen Widerstandsverlauf eines Einkristalls, der mit  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel nach etwa 10 Tagen Wachstum erhalten wurde. Der wellenartige Verlauf ohne scharfe Strukturen, die Hinweise auf Phasenübergänge liefern könnten (NT-Typ), wird auch in der Literatur häufig dokumentiert [Nagard79, Seki92, Hagino94] (vgl. Abbildung 4.7 rechts) und erwies sich als nahezu unabhängig von Unterschieden beispielsweise der Vanadiumkonzentration des Ausgangsmaterials oder des Temperaturniveaus der Transportreaktion. Von Raumtemperatur beginnend zeigt sich beim Abkühlen zunächst metallisches Verhalten bis zu einem Minimum bei etwa 120 K und einem Maximum bei 35 K, ehe bei tiefen Temperaturen ein Widerstand nahe des Raumtemperaturwerts erreicht wird. Allerdings variiert der Widerstand selbst bei den tiefsten experimentell angewandten Temperaturen ( $T = 350 \text{ mK}$ ) noch immer, ist also noch nicht im Restwiderstand – im Gegensatz zu Einkristallen aus Iod-Transport mit Restwiderstandsverhältnis von fünf oder mehr.

Alle anderen gezeigten Kurven sind aus Messungen an Einkristallen, die mit Iod als Transportmittel dargestellt wurden und oktaedrische Morphologie mit Kantenlängen bis zu 1 mm besitzen (s. Abbildung 5.4). Der (normierte) elektrische Widerstand verläuft stets unterhalb dem der NT-Probe und besitzt Charakteristika, die das Auftreten von Phasenübergängen markieren (T-Typ).

Unterschiede innerhalb dieser Gruppe von Kristallen betreffen in erster Linie das erreichbare Restwiderstandsverhältnis sowie Schärfe, Temperatur und ggf. Hysteresebreite der beiden Phasenübergänge. Darüberhinaus erkennt man eine große Bandbreite beobachtbarer Widerstandsverläufe im Temperaturbereich zwischen den beiden Phasenübergängen  $T_{55}$  und  $T_{90}$ . Diese Unterschiede resultieren aus der Stärke und dem Vorzeichen der Widerstandsänderungen bei  $T_{90}$  bzw.  $T_{55}$ , die zudem vom Vorzeichen der Temperaturvariation abhängen können, so dass Abkühl- und Aufwärmmessung derselben Probe – auch außerhalb des Hysteresebereichs von  $T_{55}$  – auf unterschiedlichem Niveau verlaufen (Probe #1759T1). Im Folgenden soll auf die genannten Besonderheiten der  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Kristalle vom T-Typ näher eingegangen werden:

### Abhängigkeit der Phasenübergänge vom Restwiderstand

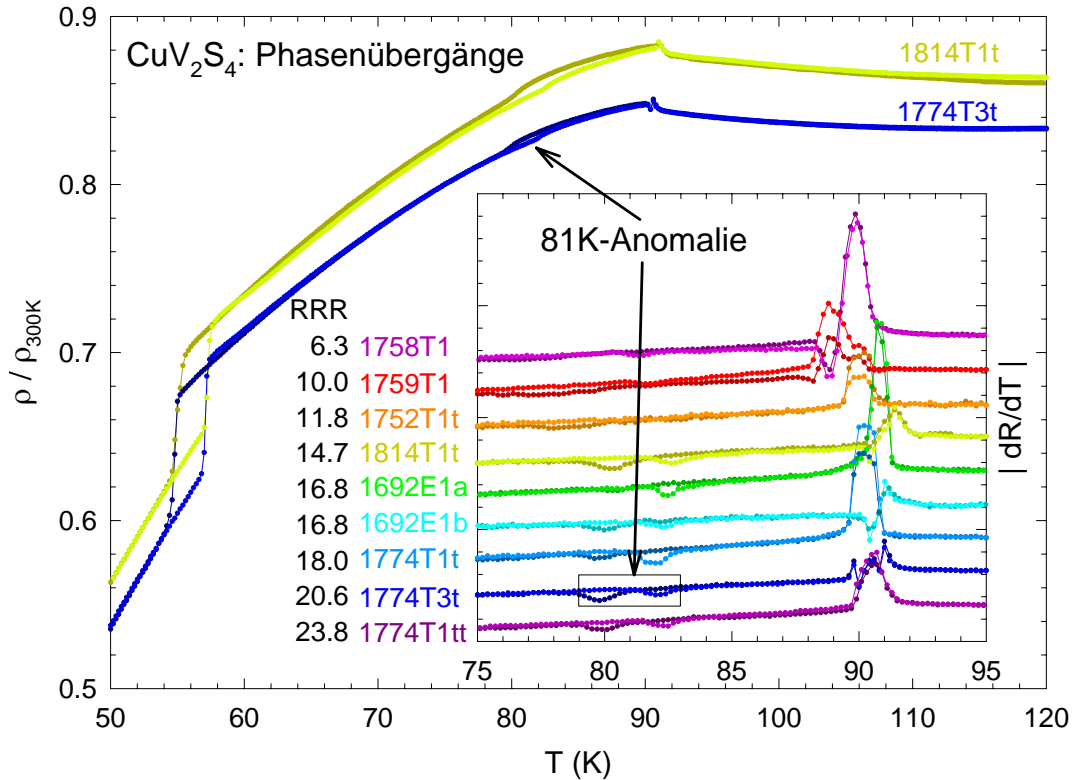
Die auffälligste Variation bei Kristallen vom T-Typ zeigt sich im erreichbaren Restwiderstandsverhältnis, welches ein gutes Charakterisierungsmerkmal für die Konzentration der Fehlstellen und damit ein Qualitätsmaß für die Kristalle darstellt. Dieses beträgt bei der untersten gezeigten Kurve  $\text{RRR} = 10$  und übertrifft damit bereits den bisher in der Literatur dokumentierten Maximalwert



von  $\text{RRR} = 8.5$  [Sekine84]. Der in diesem Sinne beste Einkristall zeigte ein Restwiderstandsverhältnis von  $\text{RRR} = 24$  – allerdings erst nach geeigneter thermischer Nachbehandlung (s. Kapitel 5.1.2).

Mit zunehmendem Restwiderstandsverhältnis verschieben sich die Phasenübergänge zu höherer Temperatur und gewinnen an Schärfe. So ist die Hysterese des  $T_{55}$ -Phasenübergangs bei der Probe #1752T1 noch nicht erkennbar, während der  $T_{90}$ -Übergang bei etwa  $72\text{ K}$  gerade noch lokalisierbar ist. Dagegen zeigt die Probe #1752T1 bereits alle Signaturen der beiden Phasenübergänge, jedoch in deutlich breiterer Form als den abrupten Sprüngen bei Probe #1759T1.

Für Restwiderstandsverhältnisse größer als etwa 14 kann noch ein weiterer Phasenübergang bei  $81\text{ K}$  aufgelöst werden. Dessen sehr schwache Signatur tritt erst bei dieser sehr hohen Kristallqualität zutage und fällt insbesondere bei denjenigen Proben auf, deren Abkühl- und Aufwärmessung auch im Temperaturbereich zwischen den beiden Phasenübergängen bei  $T_{55}$  und  $T_{90}$  nahezu übereinanderlie-

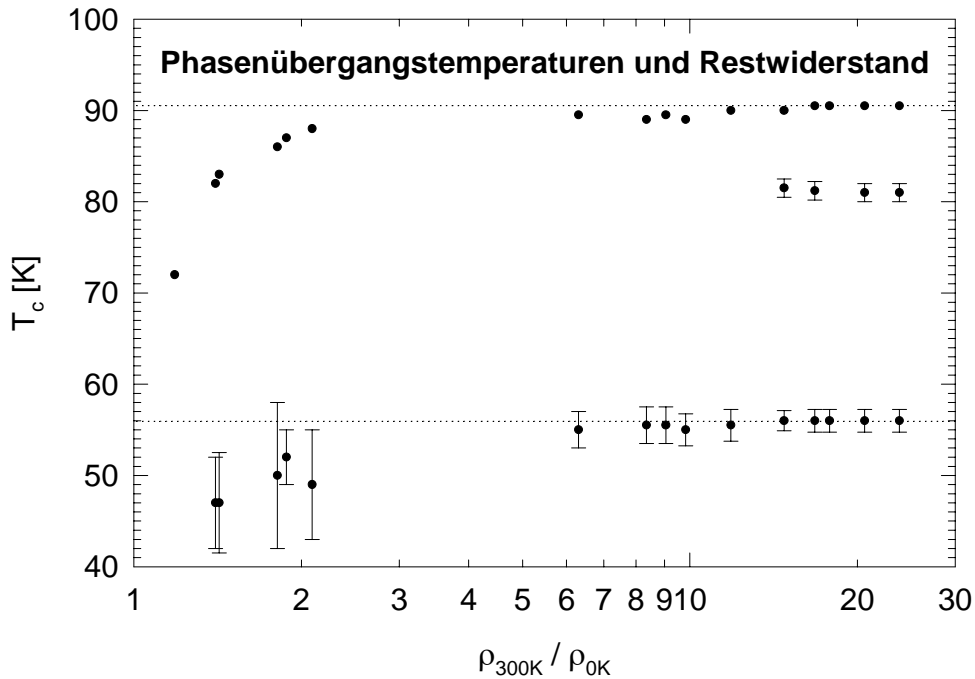


**Abbildung 6.7:** Elektrischer Widerstand zweier  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Einkristalle zeigt neben den beiden bekannten Phasenübergängen bei  $T_{55} = 56\text{ K}$  und  $T_{90} = 90.5\text{ K}$  die schwache Anomalie eines dritten Übergangs bei  $T = 81\text{ K}$ . Die  $2\text{ K}$  breite Temperaturhysterese zwischen Abkühlen (dunkel) und Aufwärmen (hell) wird in der Ableitung des Widerstands für zahlreiche Proben mit  $\text{RRR} > 14$  deutlich (Inset).



gen (Abbildung 6.7). Eine Auswertung der Ableitungen des Widerstandsverlauf zeigt aber, dass diese kleine Anomalie auch bei Proben vorhanden ist, deren Abkühl- und Aufwärmkurve zwischen  $T_{55}$  und  $T_{90}$  auf unterschiedlichem Niveau verlaufen (z.B. #1774T1tt). Charakteristisch ist die etwa  $2\text{ K}$  breite Hysteresis in der Temperatur, die einen Phasenübergang erster Ordnung kennzeichnet. Die zugehörige Übergangstemperatur liegt nahe dem von Fleming *et al.* mittels Röntgendiffraktion gefundenen Wechsel zwischen kommensurabler und inkommensurabler Ladungsdichtewelle bei  $T = 75\text{ K}$  [Fleming81]. Es ist daher nahelegend anzunehmen, hier erstmals für diesen Phasenübergang eine Bestätigung im elektronischen Transport identifiziert zu haben. Eine Erklärung für die Temperaturabweichung von  $6\text{ K}$  könnte im geringeren Restwiderstandsverhältnis der Proben von Fleming zusammen mit dem in dieser Arbeit gefundenen Trend zu verringerten Phasenübergangstemperaturen bei abnehmender Probenqualität liegen. Auch ist zu berücksichtigen, dass Fleming die Phasenübergangstemperatur über die tiefste Temperatur definiert, bei der die LDW noch inkommensurable Merkmale zeigt, während im elektrischen Widerstand die Mitte der thermischen Hysteresis zwischen Abkühl- und Aufwärmmessung herangezogen wird.

Eine Auftragung der Übergangstemperaturen sowie der Hysteresebreiten des  $T_{55}$ - und  $T_{81}$ -Übergangs ist in Abbildung 6.8 als Funktion des Restwiderstandsverhältnisses der zugehörigen Probe dargestellt. Man erkennt darin die bereits

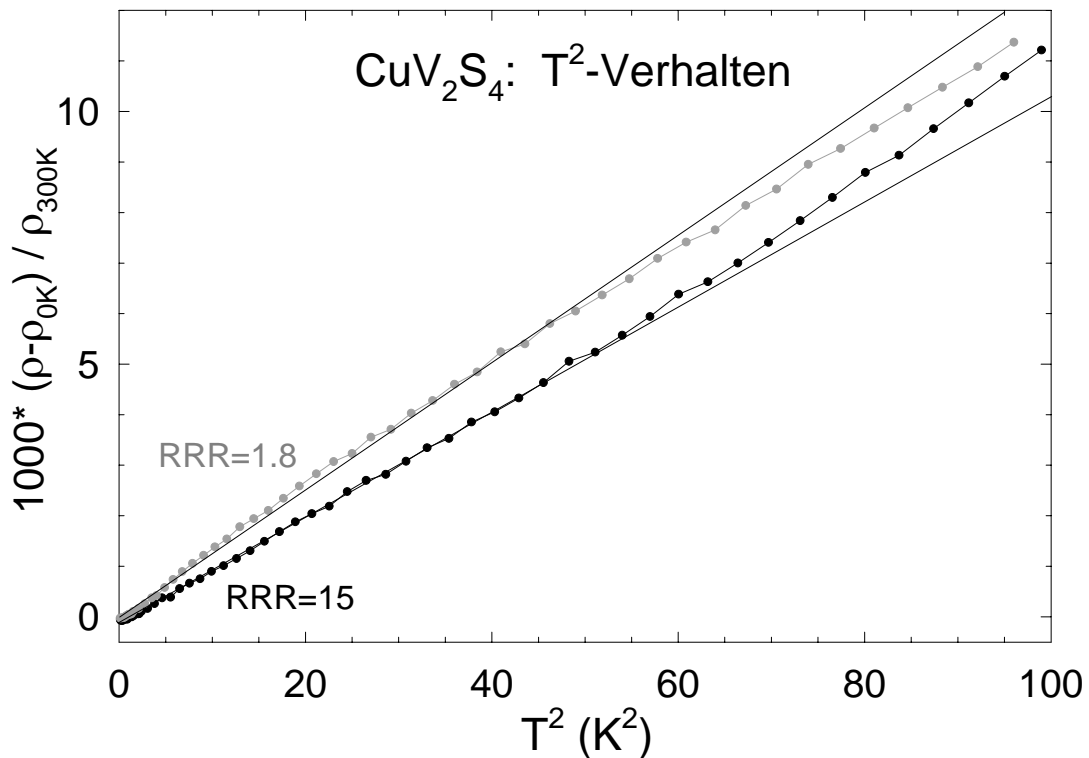


**Abbildung 6.8:** Zunahme und Sättigung der Phasenübergangstemperaturen sowie Abnahme der Hysteresebreiten (dargestellt als vertikale Balken) als Funktion des Restwiderstandsverhältnisses.

erwähnte Zunahme der Übergangstemperatur bei verbesserter Kristallqualität und deren Sättigung für  $\text{RRR} > 6$ . Ebenso geht die Hysteresebreite des  $T_{55}$ -Übergangs – dargestellt in Form senkrechter Balken – deutlich zurück und erreicht ab  $\text{RRR} = 14$  ihren minimalen Endwert von  $2\text{ K}$ . Die ebenfalls hysteretische  $81\text{ K}$ -Anomalie ist erst ab dieser Kristallqualität nachweisbar.

### Abhängigkeit des $T^2$ -Verhaltens vom Restwiderstand

Eng verknüpft mit dem Restwiderstandsverhältnis ist das Tieftemperaturverhalten des elektrischen Widerstands. Dessen Auswertung im Hinblick auf die Existenz und Art eines Potenzgesetzes im Widerstand lässt Rückschlüsse auf den dominanten Streumechanismus zu und erlaubt im Fall einer quadratischen Gesetzmäßigkeit über den  $T^2$ -Koeffizienten  $A$  einen Bezug zur effektiven Masse der Quasiteilchen  $m^*$  herzustellen ( $A \propto (m^*)^2$ ). Dazu wurden die Parameter  $\rho_0$ ,  $A$  und  $n$  einer Potenzfunktion der Form  $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$  den Daten in einem hinreichend niedrigen Temperaturbereich angepasst. Die Qualität der Fitfunktion hängt dabei entscheidend von einer nicht zu hohen Wahl der Maximaltempera-

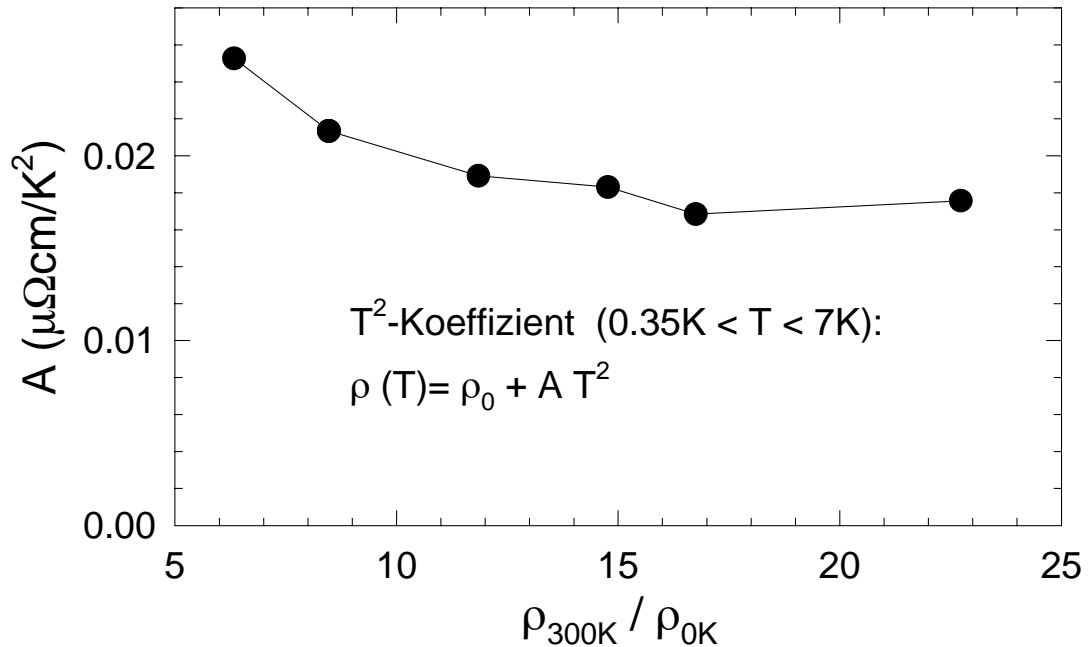


**Abbildung 6.9:**  $T^2$ -Verhalten für zwei Proben mit stark unterschiedlichem Restwiderstandsverhältnis: Erst ab  $\text{RRR} > 5$  ist die Auftragung gegen  $T^2$  linear bis  $T^2 \approx 50\text{ K}^2$  ( $T \approx 7\text{ K}$ ), die durchgehende Rechtskrümmung für die Probe mit  $\text{RRR} = 1.8$  lässt sich durch ein Potenzgesetz mit Exponent  $n = 1.9$  eliminieren.

tur ab. Diese lässt sich z.B. ermitteln, indem man sie sukzessive erniedrigt, bis die resultierenden Fitparameter kaum mehr variieren und sich die mittlere statistische Abweichung als Maß für die Fitqualität nicht mehr verringern lässt. Auf diese Weise schätzt man einen Wert von etwa  $7\text{ K}$  als Maximaltemperatur für ein Potenzverhalten des Widerstands ab.

Aus der Anpassung der Fitparameter findet man für alle Proben ab etwa  $\text{RRR} > 5$  einen Exponenten nahezu exakt bei  $n = 2$ , erst für zwei Proben mit deutlich geringerem Restwiderstandsverhältnis ( $\text{RRR} \approx 2$ ) ergibt sich  $n \approx 1.9$  (Abbildung 6.9). Dieser Trend zu verringertem Exponenten kann durch eine abnehmende Maximaltemperatur des Potenzverhaltens mit geringer werdendem Restwiderstandsverhältnis bedingt sein. Insgesamt bestätigt sich ein sehr gut erfülltes  $T^2$ -Verhalten für Proben vom T-Typ mit nicht allzu geringem Restwiderstandsverhältnis.

Um für Proben mit  $\text{RRR} > 5$  eine Systematik in der Abhängigkeit des Widerstandskoeffizienten  $A$  vom Restwiderstandsverhältnis zu gewinnen, muss man der starken Abhängigkeit des Koeffizienten  $A$  vom exakten Wert des Exponenten Rechnung tragen, indem man letzteren auf  $n = 2$  festlegt und nur noch  $\rho_0$  und  $A$  der Anpassung freigibt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Mit zunehmendem Restwiderstandsverhältnis nimmt der  $T^2$ -Koeffizient geringfügig, aber monoton ab und strebt gegen einen Wert von  $A = 0.018\text{ }\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ .



**Abbildung 6.10:** Abhängigkeit des  $T^2$ -Koeffizienten vom Restwiderstandsverhältnis.

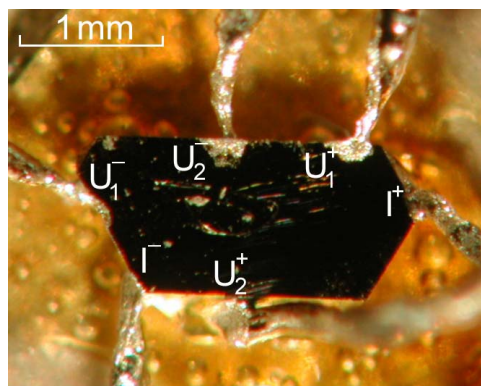
Neben den sich mit dem Restwiderstandsverhältnis systematisch ändernden physikalischen Eigenschaften wie den Phasenübergangstemperaturen und der Qualität des  $T^2$ -Verhaltens wurden auch einige diskrepante Auffälligkeiten an Kristallen vom T-Typ anhand Abbildung 6.6 angedeutet:

• **Anisotropieeffekte zwischen  $T_{55}$  und  $T_{90}$**

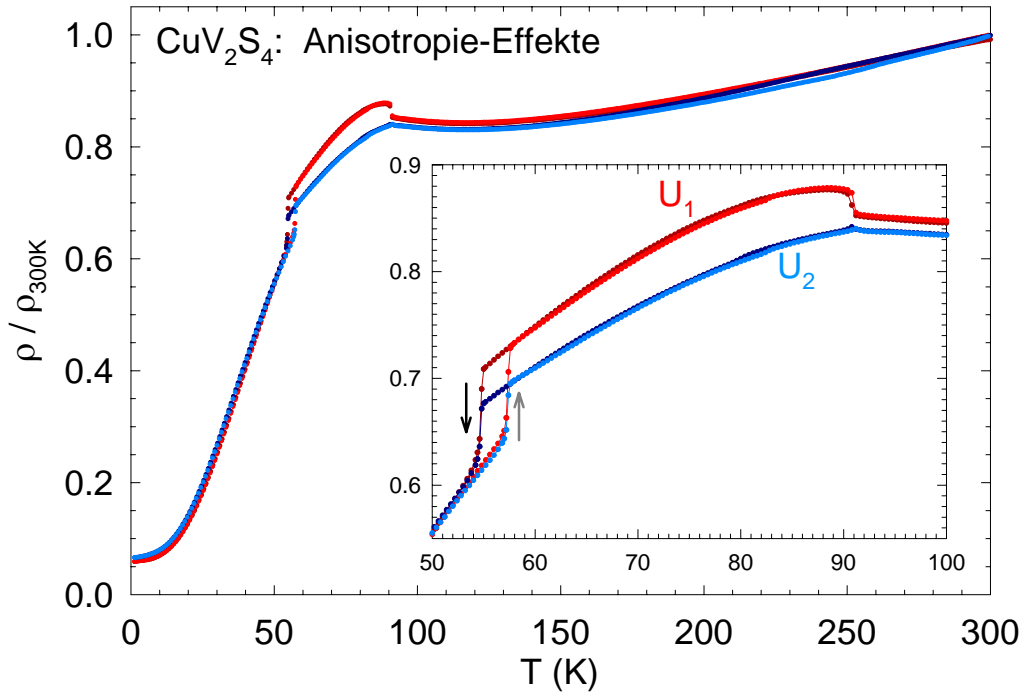
Dazu zählt beispielsweise der Verlauf des Widerstandssignals beim Abkühlen durch den  $T_{90}$ -Übergang, wobei man sowohl Kurven mit einem deutlichen Anstieg um bis zu 4% innerhalb weniger Kelvin, als auch solche mit einer schwach ausgeprägten Spitze oder sogar einem Unterschwinger vorfinden kann. Vergleichbares findet sich auch beim hysteretischen  $T_{55}$ -Übergang, welcher sich im Regelfall durch ein deutliches Absinken des Widerstandssignals, manchmal jedoch auch in einem geringen Anstieg manifestiert, so dass die beobachtbare Hysterese beim Aufwärmen "invertiert" ist (Probe #1692T1).

Die dadurch entstehende große Bandbreite beobachtbarer Widerstandsniveaus für den Temperaturbereich zwischen  $T_{55}$  und  $T_{90}$  legt die Vermutung nahe, dass (zumindest) dort der elektronische Transport von Anisotropieeffekten beeinflusst wird. Bei gleichbleibender Stromstärke, aber geänderten Strompfaden innerhalb der Probe, hängt es dann von der Position des Spannungsabgriffs ab, wie sehr sich die geänderte Potentialverteilung der Kristalloberfläche auf das Messsignal niederschlägt.

Gestützt wird die These von Anisotropieeffekten zum einen durch die Beobachtung, dass ein Vertauschen von Strom- und Spannungsabgriff zwischen Abkühl- und Aufwärmmessung zu Abweichungen der Messkurven zwischen  $T_{55}$  und  $T_{90}$  führt, zum anderen durch ein Experiment an einem Kristall mit 6-Punkt-Kontaktierung (ein Strom- und zwei Spannungsabgriffe), so dass zwei Spannungsabgriffe simultan gemessen werden konnten. Dabei lag der Spannungsabgriff  $U_1$  dicht neben den beiden Stromkontakten, während der andere Spannungsabgriff ( $U_2$ ) eher einer Hall-Geometrie entsprach (Abbildung 6.11). Ein Vergleich der beiden Spannungsabgriffe liefert nur zwischen den beiden Übergangstemperaturen  $T_{55}$  und  $T_{90}$  ein deutlich unterschiedliches Niveau des ansonsten nahezu identischen (auf 300 K normierten) Widerstandsverlaufs (Abbildung 6.12). Gemeinsam ist beiden Spannungsabgriffen, dass die jeweiligen Aufwärm- und Abkühlmessungen im gesamten Temperaturbereich (mit Ausnahme der  $T_{55}$ -Hysterese) gut aufeinander liegen.



**Abbildung 6.11:** 6-Punkt-Kontaktierung eines  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Einkristalls (Probe #1692E1, T-Typ).



**Abbildung 6.12:** Vergleich zwischen unterschiedlichen Spannungsabgriffen ( $U_1$ ,  $U_2$ ) an derselben Probe (#1692E1) belegt Anisotropie im elektronischen Transport zwischen  $T_{55}$  und  $T_{90}$ .

Bemerkenswert ist das Auftreten von Anisotropieeffekten insofern, als der Einkristall bei Raumtemperatur kubische Gittersymmetrie besitzt. Erst nach Abkühlen unterhalb  $T_{90}$  erhält er durch die LDW und der damit einhergehenden tetragonalen Verzerrung (vgl. Kapitel 5.3.1 sowie [Tanaka97]) die Möglichkeit zur Ausbildung einer Vorzugsrichtung. Ohne den Einfluss zusätzlicher symmetriebrechender Einflüsse (z.B. interne mechanische Verspannungen, externer uniaxialer Druck) sollte der Kristall aber in zahlreiche strukturelle Domänen zerfallen, deren räumliche Orientierung statistisch verteilt ist und so zur Beibehaltung isotroper Eigenschaften beitragen. Damit sich eine makroskopische Anisotropie ausbilden kann, die sich im elektronischen Transport nachweisen lässt, müssen ggf. vorhandene strukturelle Domänen eine stark anisotrope Orientierungsverteilung aufweisen oder sogar so groß sein, dass sie den gesamten Einkristall erfassen.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aus Kapitel 5.3.2 lassen keine abschließende Aussage über die Bildung struktureller Domänen zu. Der dort untersuchte oktaedrische Einkristall mit Kantenlänge  $20\,\mu\text{m}$  wies auch unterhalb von  $T_{90}$  keinerlei Anzeichen von Verzwillingung auf, wobei die zu erwartenden Effekte an der Auflösungsgrenze der vorhandenen Daten liegen. Lediglich Intensitätsvariationen in Laue-Diffraktometrie lassen am Vorliegen einer isotropen Realstruktur der Einkristalle zweifeln (vgl. Kapitel 5.3.3).

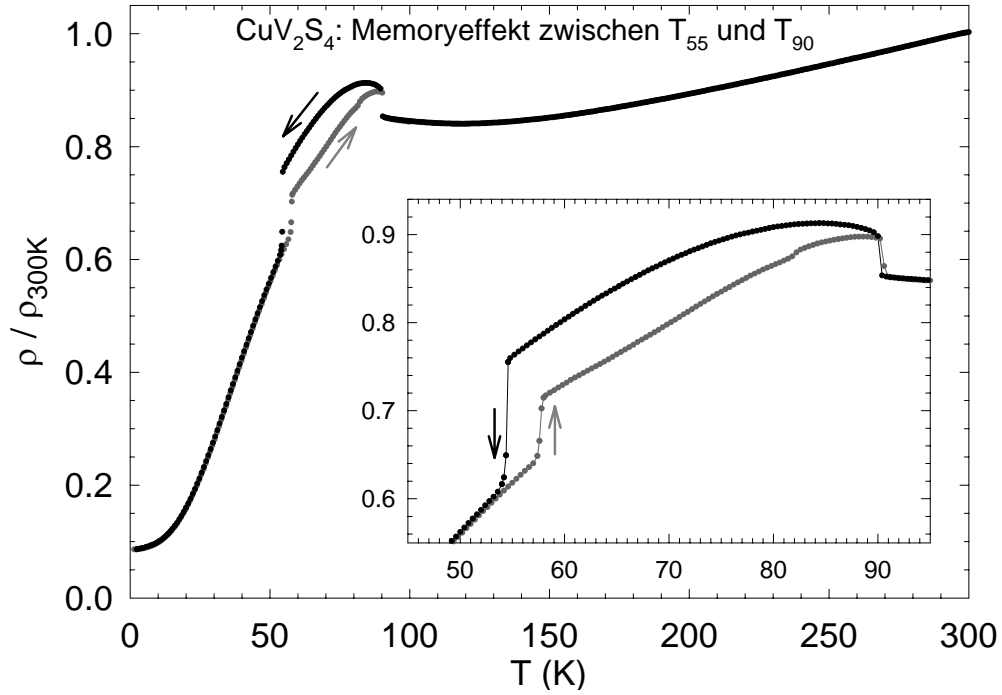
**• Memory-Effekte zwischen  $T_{55}$  und  $T_{90}$** 

Unterschiede im Widerstandsniveau für den Temperaturbereich zwischen den beiden Phasenübergängen  $T_{55}$  und  $T_{90}$  treten nicht nur aufgrund unterschiedlicher Geometrie der Spannungsabgriffe auf, sondern können bereits für einen einzigen Spannungsabgriff als Funktion des Vorzeichens der Temperaturvariation beobachtet werden. Dieser Unterschied ist besonders markant bei der untersten gezeigten Kurve von Abbildung 6.6 (Probe #1759T1), so dass die Aufwärmessung die Abkühlmessung beim  $T_{55}$ -Übergang regelrecht kreuzt, um bis  $T_{90}$  deutlich höher zu verlaufen. Erst oberhalb des  $T_{90}$ -Phasenübergangs sind beide Messungen wieder deckungsgleich. Auch der umgekehrte Fall einer beim Aufwärmen deutlich reduzierten Sprunghöhe ist gelegentlich zu beobachten. Anzeichen sich kreuzender Aufwärm- und Abkühlkurven sind bereits in der Messung von Sekine *et al.* zu erkennen (vgl. Abbildung 4.7 links)[Sekine84].

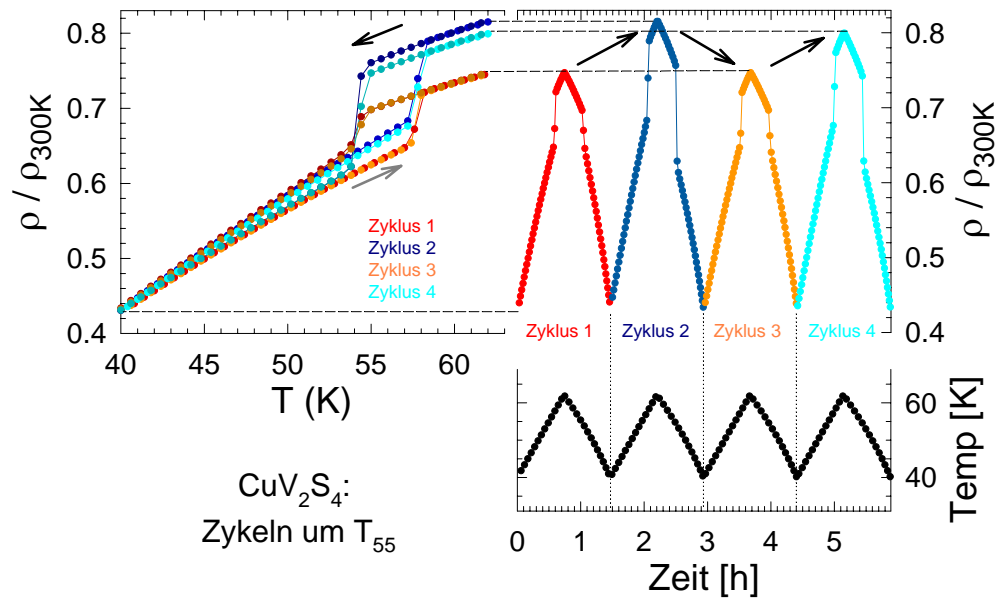
Die ausgeprägten Unterschiede im Widerstandsniveau zwischen Aufwärm- und Abkühlmessung unterhalb  $T_{90}$  bedeuten zunächst, dass der Widerstandsverlauf und damit der mikroskopische Zustand der Probe auch außerhalb des Temperaturbereichs der  $T_{55}$ -Hysterese bis hinauf zu  $T_{90}$  nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Vorgeschichte abhängt.

Um diese bei zahlreichen Messungen an verschiedenen Proben beobachteten Memory-Effekte genauer zu beleuchten, wurden bei einer Probe mit besonders ausgeprägtem Unterschied der Aufwärm- und Abkühlkurve zwischen  $T_{90}$  und  $T_{55}$  (Abbildung 6.13) Zykelversuche durchgeführt. Während zyklern um  $T_{90}$  zu identischen Aufwärm- und Abkühlkurven führte, sofern die Temperatur oberhalb von  $T_{55}$  blieb, ergab sich beim zyklern um  $T_{55}$  folgendes bemerkenswerte Verhalten:

Beginnend bei 40 K durchläuft der Widerstand beim Erwärmen auf 62 K und unmittelbar anschließend dem Abkühlen zurück auf 40 K (Zyklus 1, Abbildung 6.14 links) den  $T_{55}$ -Übergang mit einer Hysterese, deren Widerstandssprung beim Aufwärmen ebenso wie der anschließende Sprung beim Abkühlen verhältnismäßig moderat ausgeprägt ist. Oberhalb von  $T_{55}$  verlaufen Aufwärm- und Abkühlmessung deckungsgleich, unterhalb ist ein kleiner und sich zu tiefen Temperaturen noch weiter verringernder Unterschied zu erkennen, da der Widerstandssprung beim Abkühlen etwas kleiner ausfällt als der vorangegangene Sprung beim Aufwärmen. In dem sich unmittelbar anschließenden zweiten Zyklus beginnt die Aufwärmessung deckungsgleich mit der vorangegangenen Abkühlmessung und es folgt nun eine Hysterese mit maximalen Sprunghöhen, die beim Aufwärmen auf das Niveau der "Abkühl-Neukurve" heranreicht und beim Abkühlen die vorangegangene Aufwärmessung nach unten durchkreuzt. Auch hier verringert sich beim weiteren Abkühlen auf 40 K der Unterschied zur vorangegangenen Aufwärmessung, ohne jedoch vollständig zu verschwinden. Wiederholt man die Zykelprozedur mehrfach, so wird der  $T_{55}$ -Übergang in einer alternierenden Folge von Hystereseschleifen mit minimalen bzw. maximalen Sprunghöhen durchlaufen. Trägt man sowohl die Temperatur als auch den elektrischen Widerstand



**Abbildung 6.13:**  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ -Einkristall (#1752T1t) mit ausgeprägter Abweichung von Abkühl- und Aufwärmessung zwischen  $T_{55}$  und  $T_{90}$ .

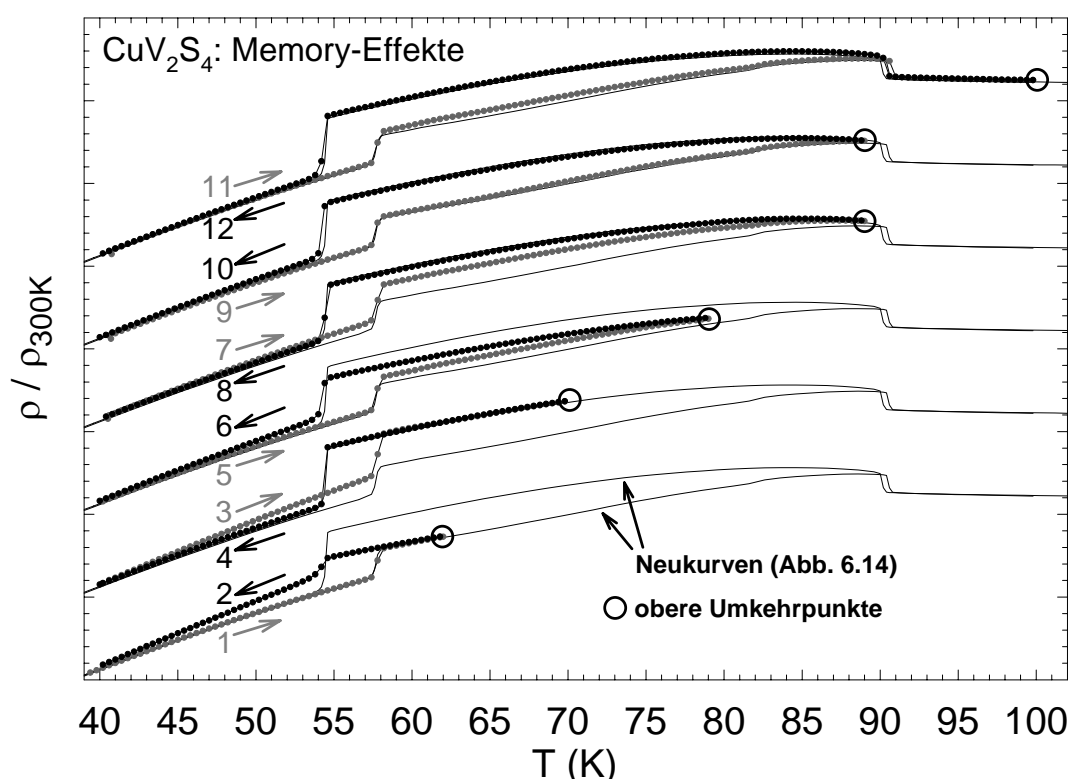


**Abbildung 6.14:** Zykeln um den  $T_{55}$ -Übergang: oben links als Funktion der Temperatur, oben rechts als Funktion der Zeit. Die Hysterese bleibt bei niedriger Maximaltemperatur (62 K) geschlossen, ihre Lage und Form alterniert jedoch mit der doppelten Periodizität der Temperaturosillation (unten rechts).



gegenüber der Zeit auf, so wird diese verdoppelte Periodizität besonders deutlich (Abbildung 6.14 rechts).

Eine Erhöhung der oberen Umkehrtemperatur bewirkt eine zunehmende Abweichung von Aufwärm- und anschließender Abkühlmessung, wobei letztere immer oberhalb vorangegangener Aufwärmmessungen liegen und sich zunehmend dem Verlauf einer Abkühl-Neukurve annähern (Abbildung 6.15). Wählt man die obere Umkehrtemperatur mit  $T = 89\text{ K}$  noch knapp unterhalb von  $T_{90}$ , so ergibt sich bereits annähernd dasselbe Bild wie nach Durchlaufen dieses Phasenübergangs. Auf die hier beschriebenen Memory-Effekte scheint dieser also keinen unmittelbaren Einfluss zu haben - in Übereinstimmung mit der beobachteten Reversibilität beim zyklern um  $T_{90}$  ohne Unterschreiten von  $T_{55}$ .



**Abbildung 6.15:** Zunahme der oberen Umkehrtemperatur bewirkt Abweichung von Abkühl- und Aufwärmmessung auch oberhalb der  $T_{55}$ -Hysterese.

Es lässt sich festhalten, dass in dem durchgeführten Experiment

- ... sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufwärmen der Phasenübergang bei  $T_{55}$  abhängig von der Vorgeschichte unterschiedlich durchlaufen wird und damit beim zyklern in seiner Nähe die Hysterese in unterschiedlicher Ausprägung auftaucht und nicht geschlossen ist.

- ... bei Temperaturerhöhung des oberen Umkehrpunkts die Reversibilität verloren geht, die Abkühlkurve also im Allgemeinen zunehmend von der vorangegangenen Aufwärmessung abweicht.

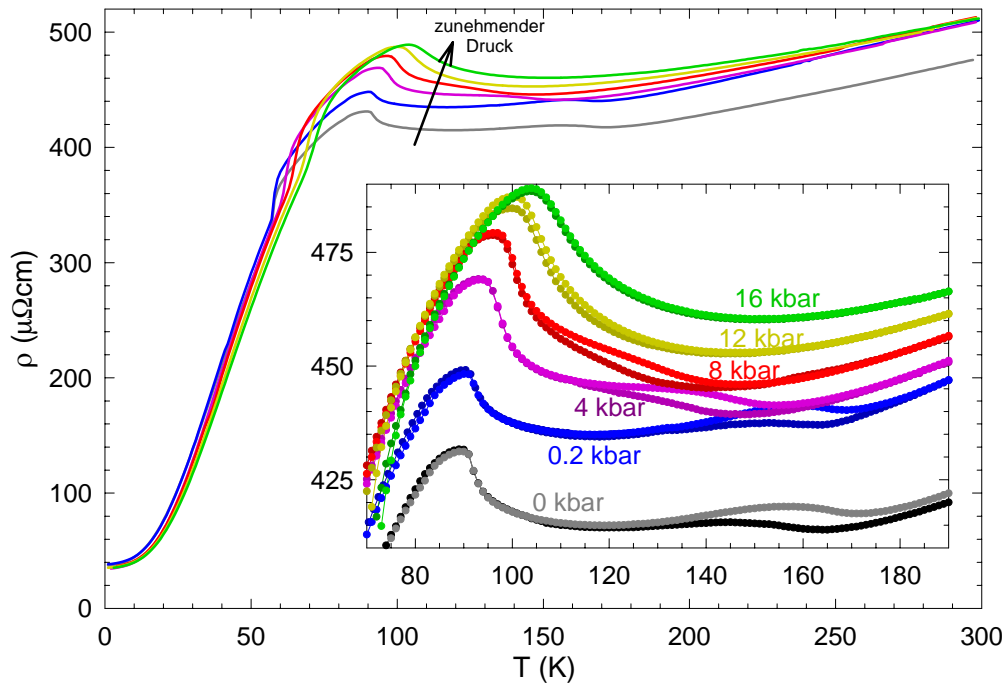
Insgesamt können die beschriebenen Memory-Effekte nur durch das Auftreten thermodynamisch metastabiler Zustände unterhalb  $T_{90}$  verstanden werden. Die im vorangegangenen Abschnitt dargelegten Anisotropieeffekte legen dabei den Schluss nahe, dass die beobachteten Unterschiede im Widerstandsniveau speziell zwischen  $T_{55}$  und  $T_{90}$  auf die Konkurrenz orientierungsabhängiger Konfigurationen zurückzuführen sind. Da eine Vielzahl unterschiedlicher Widerstandsniveaus beobachtet werden kann, ist von einer Domänenbildung mit unterschiedlich stark anisotropen Orientierungsverteilungen auszugehen. Die anfängliche Orientierung der LDW innerhalb einer Domäne ist dann auch abhängig von der Vorgeschichte, beispielsweise von der Orientierung der LDW mit anderer Wellenzahl vor Durchlaufen des  $T_{55}$ -Übergangs, oder auch von der Konfiguration benachbarter Domänen, die keimbildenden Einfluss auf die Orientierung der LDW beim Phasenübergang ausüben. Die Metastabilität könnte Folge von Pinnig-Effekten sein, wie sie für Hysteresen in thermischen und elektrischen Eigenschaften in LDW-Systemen bekannt sind und auf verschiedene Konfigurationen von LDW-Deformationen zurückgeführt werden [Heinz99]. Auch das Wandern von Domänengrenzen könnte erschwert werden, so dass sich erst weit oberhalb des  $T_{55}$ -Übergangs die thermodynamisch günstigste LDW-Konfiguration zurückbildet.

Es bleibt zu betonen, dass die beschriebenen Anisotropie- bzw. Memoryeffekte an einer Vielzahl untersuchter Einkristalle zahlreicher Chargen in unterschiedlich starker Ausprägung beobachtet werden konnten, auch wenn hier nur die Extremfälle näher untersucht und dargestellt wurden. Dies deutet darauf hin, dass es sich um intrinsische Eigenschaften von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  handelt. Dass dennoch keine Korrelation mit dem Restwiderstandsverhältnis gefunden werden konnte, könnte daran liegen, dass diese orientierungsabhängigen Effekte von der Kontaktierungsanordnung dominiert werden. Eine detaillierte Untersuchung setzt jedoch Proben wohldefinierter Geometrie und kristallographischer Orientierung voraus. Deren Präparation bei Raumtemperatur in der hochsymmetrischen kubischen Phase stellt allerdings ein fundamentales Problem dar, denn erst der Symmetriebruch beim Durchlaufen von  $T_{90}$  bewirkt die strukturelle Anisotropie, deren Orientierung bei Raumtemperatur noch nicht vorhersehbar ist. Anwendung von uniaxialem Druck könnte hierbei von großer Nützlichkeit sein, da so die Vorzugsrichtung einer tetragonalen Verzerrungskomponente vorgegeben werden kann.

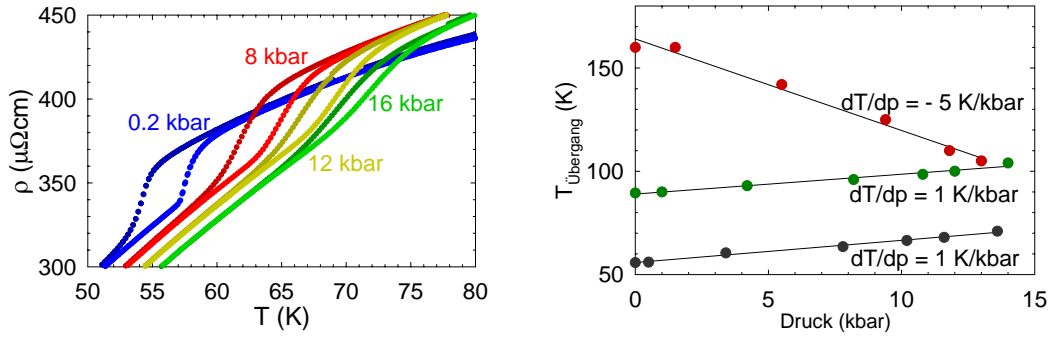
## 6.4. Druckexperimente

### 6.4.1. Polykristall

Nachdem anfänglich keine Einkristalle des T-Typs verfügbar waren, wurde zunächst an einem qualitativ hochwertigem Polykristall ( $\text{RRR} = 12.8$ ) der Einfluss von hydrostatischem Druck auf die beiden Phasenübergänge mithilfe ihrer Signaturen im elektrischen Widerstand untersucht. Von Interesse ist dabei das Vorzeichen und die Stärke einer Verschiebung der Übergangstemperaturen, woraus sich Rückschlüsse über den Zusammenhang von Gitterparametern und der Stabilität benachbarter Phasen ziehen lassen. In Abbildung 6.16 ist der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur für verschiedene externe Drücke gezeigt, wobei der Übersichtlichkeit halber nur die Aufwärmessungen gezeigt sind. Das Restwiderstandsverhältnis von 12.8 ist für einen Polykristall schon beachtlich hoch. Bei den beiden für  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  des T-Typs bekannten Phasenübergängen beobachtet man eine Verschiebung der Übergangstemperaturen  $T_{90}$  und  $T_{55}$  zu höheren Werten mit etwa  $1 \text{ K/kbar}$ . Die Abnahme der Schärfe der Widerstandsänderungen und die damit einhergehende Verbreiterung der Hysterese bei  $T_{55}$  mit zunehmen-



**Abbildung 6.16:** Elektrischer Widerstand für zunehmenden Druck (nur Aufwärmessungen), im Inset der Ausschnitt zwischen 70 K und 190 K (Abkühlmessungen dunkel, Aufwärmessungen hell). Die im Nulldruck um 160 K lokalisierbare Hysterese verlagert sich rasch zu tieferen Temperaturen und beruht auf Spuren einer  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Fremdphase. (s. Anhang A)



**Abbildung 6.17:** Einfluss von externem Druck auf den Widerstandsverlauf am  $T_{55}$ -Übergang (links) sowie die Verschiebung der Übergangstemperaturen als Funktion des externen Drucks (rechts).

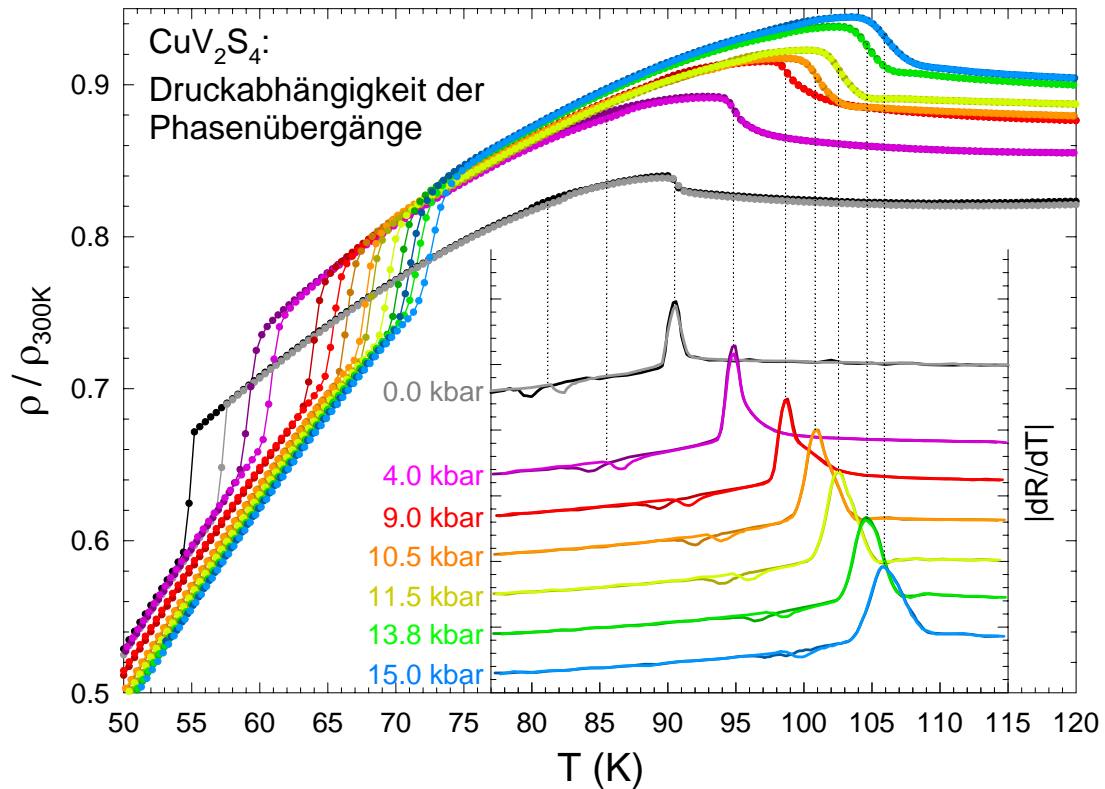
dem Druck ist im Allgemeinen eine Folge von Druckinhomogenitäten entlang der Probe. Dafür sprechen auch zahlreiche andere Experimente in Zylinderdruckzellen dieser Bauart.

Auffällig im Widerstandsverlauf ist eine weitere Anomalie bei etwa 160 K, die bei Gegenüberstellung mit der zugehörigen Abkühlmessung eine deutliche und über einen weiten Temperaturbereich von 40 K ausgedehnte thermische Hysterese aufweist und mit zunehmenden Druck rasch zu tieferen Temperaturen hin verschiebt ( $-5 \text{ K/kbar}$ ). Die Übergangstemperatur von 160 K, die Erhöhung des Widerstands beim Abkühlen, sowie die Größe und das Vorzeichen der Druckabhängigkeit legten den Verdacht nahe, dass es sich dabei um ein Artefakt aufgrund einer  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Fremdphase handeln könnte. Denn mit einem Metall-Isolator-Übergang bei 150 K, dessen Druckabhängigkeit zudem mit der hier beobachteten übereinstimmt [McWahn73], besitzt  $\text{V}_2\text{O}_3$  genau jene Eigenschaften, in denen sich die hier untersuchte Probe von den Einkristallen des T-Typs unterscheidet und über die auch in der Literatur noch nie im Zusammenhang mit dem System  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  berichtet wurde. Voraussetzung für die Bildung von  $\text{V}_2\text{O}_3$  ist eine Sauerstoffkontamination bei der Synthese von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ , die sich bei der Präparation dieser sich wiederholt an Luft befindlichen Probe und der zusätzlichen Temperprozedur nicht ausschließen lässt. Dass in den zugehörigen Pulverdiffraktionsmessungen keinerlei Spuren von  $\text{V}_2\text{O}_3$  nachweisbar waren, ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass die Nachweisgrenze mit dieser Methode im Prozentbereich liegt. Dagegen kann sich der elektrische Widerstand von  $\text{V}_2\text{O}_3$  beim Metall-Isolatorübergang um bis zu 10 Größenordnungen erhöhen [Launay76], so dass schon geringste Spuren in einer metallischen Matrix zu deutlichen Widerstandsänderungen führen können. Ein weiteres starkes Indiz für eine  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Fremdphase stammt aus der elementspezifischen EDX-Analyse, die lokale Bereiche entsprechender Stöchiometrie aufweist (s. Anhang A).

### 6.4.2. Einkristall

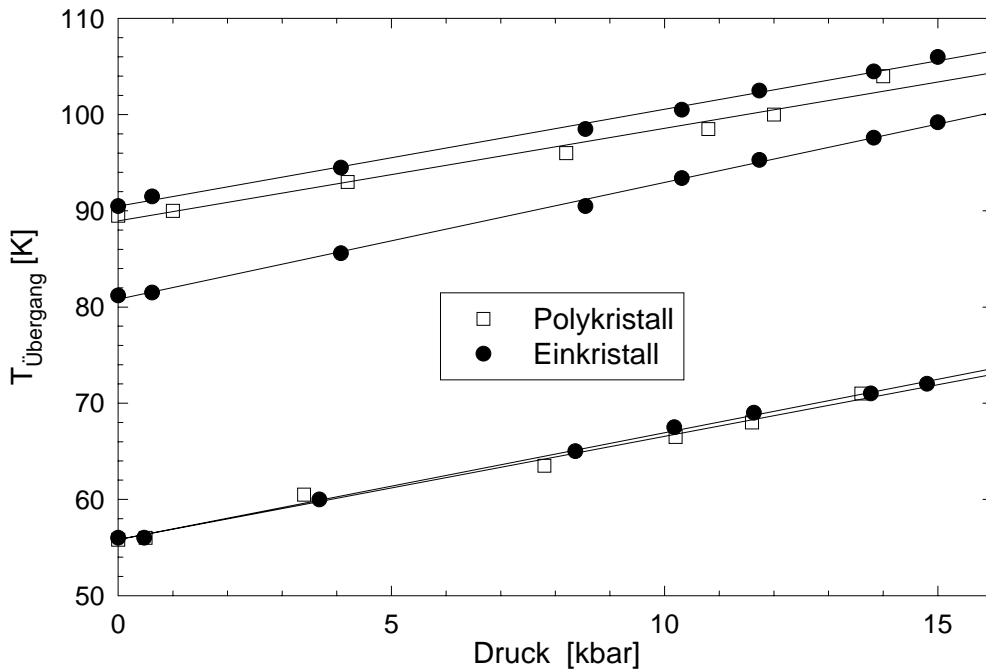
Nach gelungener Zucht von Einkristallen des T-Typs konnte der Einfluss von externem Druck auf die beiden Phasenübergangstemperaturen erneut untersucht werden. Zum einen kann dadurch sichergestellt werden, dass in Einkristallen keine fundamental anderen Effekte aufgrund der unterschiedlichen Morphologie im Vergleich mit den Polykristallen auftreten, zum anderen sollte durch den Einsatz eines  $^3\text{He}$ -Kryostats auch das Tieftemperaturverhalten ( $T > 0.35\text{ K}$ ) näher beleuchtet werden.

In Abbildung 6.18 ist der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur für verschiedene externe Drücke im Temperaturbereich um die Phasenübergänge gezeigt. Die verwendete Probe hat bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von  $\rho = 165\ \mu\Omega\text{cm}$ , ihr Restwiderstandsverhältnis von  $\text{RRR} = 24$  ist doppelt so hoch wie der des Polykristalls. Im Inset ist zwischen  $77\text{ K}$  und  $115\text{ K}$  die Ableitung des elektrischen Widerstands nach der Temperatur zu sehen, wobei die Abkühlmessungen jeweils dunkler als die Aufwärmessungen dargestellt sind.



**Abbildung 6.18:** Auf Raumtemperatur normierter elektrischer Widerstand für verschiedene Drücke im Temperaturbereich der Phasenübergänge. Der Inset zeigt die zugehörige Ableitung zur Verdeutlichung der Verschiebung der 81 K-Anomalie (Abkühlmessungen dunkel, Aufwärmessungen hell).

Zunächst erkennt man, dass die Phasenübergänge gegenüber der Studie am Polykristall wesentlich schärfer ausgeprägt sind, obwohl auch hier bei zunehmendem externen Druck eine geringfügige Abflachung der sprunghaften Widerstandsänderungen sichtbar ist. Der Anstieg der Übergangstemperaturen  $T_{55}$  und  $T_{90}$  ist mit etwa  $1\text{ K/kbar}$  für zunehmenden externen Druck identisch mit den Ergebnissen am Polykristall. Die  $81\text{ K}$ -Anomalie wird erst durch die Auswertung der Ableitung gut sichtbar (Inset). Diese Anomalie verschiebt sich mit  $1.2\text{ K/kbar}$  etwas stärker zu hohen Temperaturen als die beiden anderen Übergänge. Die Druckabhängigkeit aller Übergangstemperaturen ist in Abbildung 6.19 zusammengefasst und den Daten der Polykristallstudie gegenübergestellt.



**Abbildung 6.19:** Verschiebung der Phasenübergangstemperaturen von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  als Funktion externen Drucks.

Die Verschiebung der Phasenübergangstemperaturen zu höheren Temperaturen bedeutet zunächst, dass externer Druck die Tieftemperaturphasen von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  stabilisiert. Aus thermodynamischer Sicht ist dies immer dann zu beobachten, wenn die Tieftemperaturphase ein kleineres spezifisches Volumen beansprucht als die Hochtemperaturphase. Das Prinzip des kleinsten Zwangs sorgt dann unter zunehmendem Druck für eine Verschiebung zugunsten einer Stabilisierung der dichteren Phase. Die Auswertung der Gitterkonstanten lässt jedoch keinerlei Volumenunterschiede in der Nähe des Phasenübergangs erkennen [Tanaka97].

Daher können auch andere Mechanismen in Betracht gezogen werden, die die Stabilität der tetragonal verzerrten Tieftemperaturphase unter Druck erhöhen.

Eine mögliche Erklärung basiert auf dem Peierls-Mechanismus, der für die Ausbildung einer LDW verantwortlich gemacht wird. So könnten die verringerten atomaren V-V-Abstände zu einem stärkeren Überlapp der für die metallische Leitung verantwortlichen V-Orbitale und damit zu einer höheren Dispersion entlang der V-Ketten führen. Dadurch steigt der mögliche Energiegewinn bei Einführung einer periodischen Modulation durch stärkere Absenkung der besetzten Zustände nahe der neuen Brillouinzonengrenze.

### Druckabhängigkeit des $T^2$ -Verhaltens

Aus der Druckabhängigkeit des  $T^2$ -Koeffizienten  $A$  kann man Informationen über die Änderung der effektiven Masse erhalten. Dazu wurden wie in Kapitel 6.3 die Parameter  $\rho_0$ ,  $A$  und  $n$  einer Potenzfunktion der Form  $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$  den Daten in dem Temperaturbereich unterhalb von  $T = 7\text{ K}$  angepasst. Die so gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

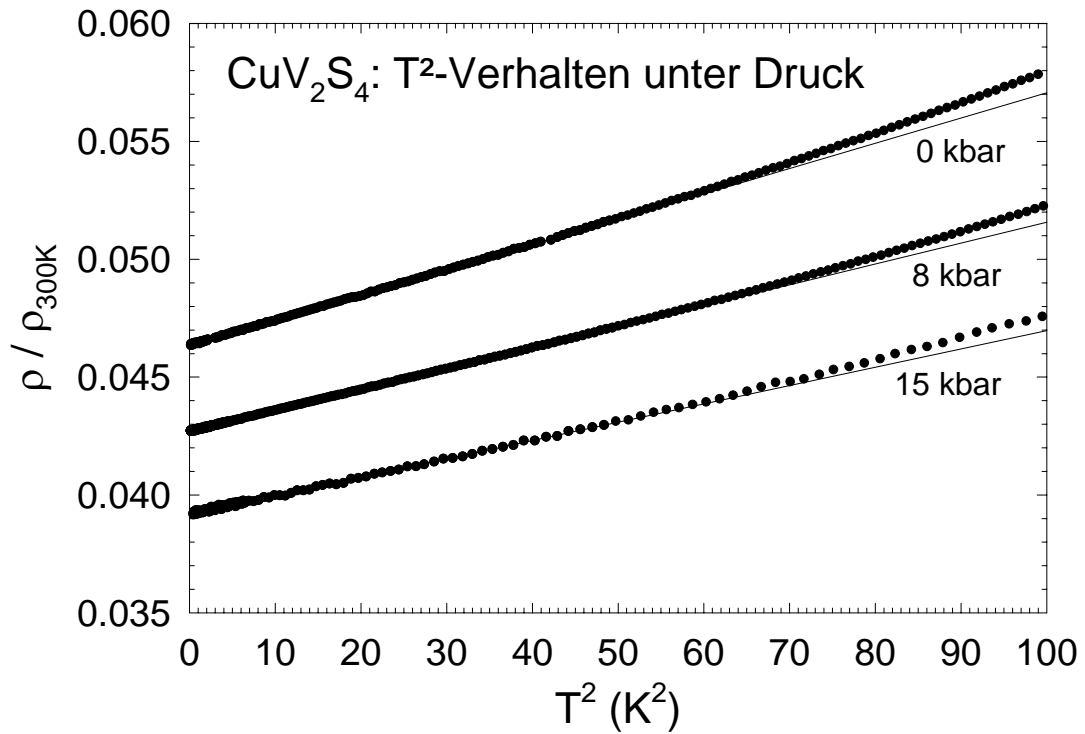
	Druck [ $\text{kbar}_{100\text{ K}}$ ]	0	0.5	4	9	10.5	11.5	13.8	15
$T^n$ -Fit	$n$ (exponent)	2.06	2.02	2.02	2.01	2.03	2.02	2.03	2.01
$T^2$ -Fit	$\rho_0$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	8.39	8.48	7.88	7.82	7.18	7.16	7.21	7.17
	$A$ [ $n\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ ]	17.7	18.7	16.6	15.5	14.3	14.2	13.8	13.6

**Tabelle 6.3:** Druckabhängigkeit der Fitparameter des  $T^2$ -Verhaltens (für  $T < 7\text{ K}$ ).

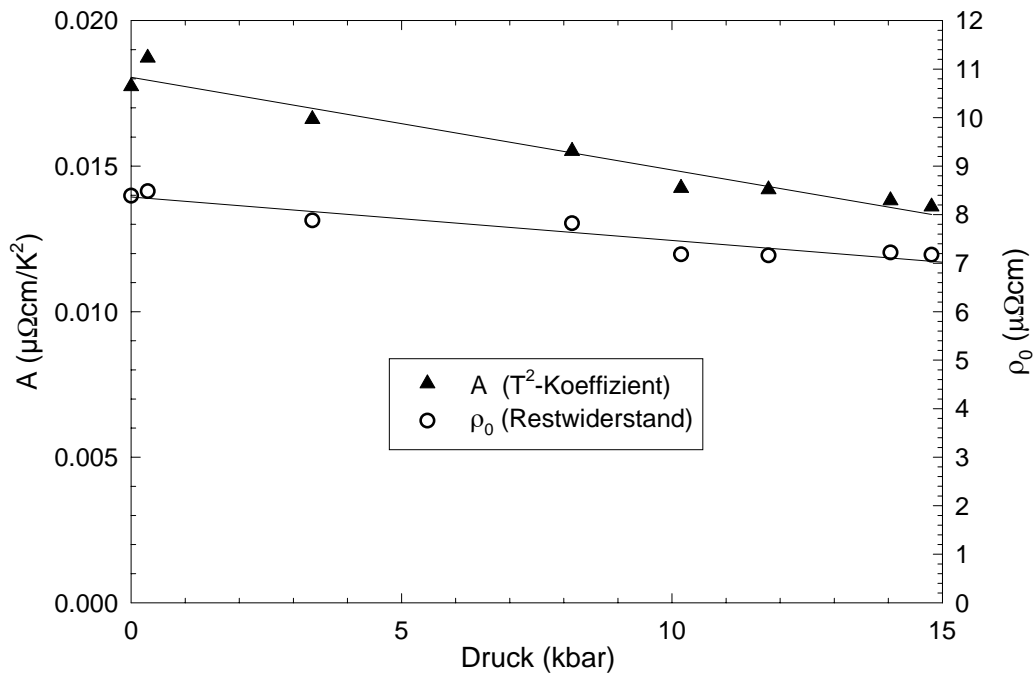
Zunächst fällt auf, dass der Exponent unabhängig vom Druck nahezu perfekt den Wert 2 besitzt. In einer Auftragung des Widerstands gegen  $T^2$  erwartet man daher einen linearen Verlauf, dessen Steigung dem  $T^2$ -Koeffizienten  $A$  entspricht und dessen y-Abschnitt nach wie vor den Restwiderstand  $\rho_0$  wiedergibt. Dies ist für drei exemplarisch ausgewählte Drücke in Abbildung 6.20 dargestellt. Darin erkennt man sehr schön, dass die Abweichung von der Linearität erst oberhalb von etwa  $7\text{ K}$  einsetzt. Die Abnahme der Steigung der zugehörigen Regressionsgeraden für zunehmenden Druck ist nicht so deutlich zu erkennen wie die Verringerung des Restwiderstands. Beide Parameter variieren, allerdings nicht so systematisch mit den Druckänderungen, wie sie die Abbildung suggeriert (s. Tabelle 6.3 und Abbildung 6.21).

Dennoch lässt sich eine Abnahme des  $T^2$ -Koeffizienten mit zunehmendem Druck festhalten. Dies ist als Hinweis auf eine Abnahme der effektiven Masse der Quasiteilchen einer Fermi-Flüssigkeit zu interpretieren (vgl. Kapitel 2.2).





**Abbildung 6.20:** Tieftemperaturbereich des elektrischen Widerstands als Funktion von  $T^2$  für drei willkürlich ausgewählte Drücke.



**Abbildung 6.21:** Abnahme des  $T^2$ -Koeffizienten sowie des Restwiderstands als Funktion externen Drucks.



## 7. Diskussion

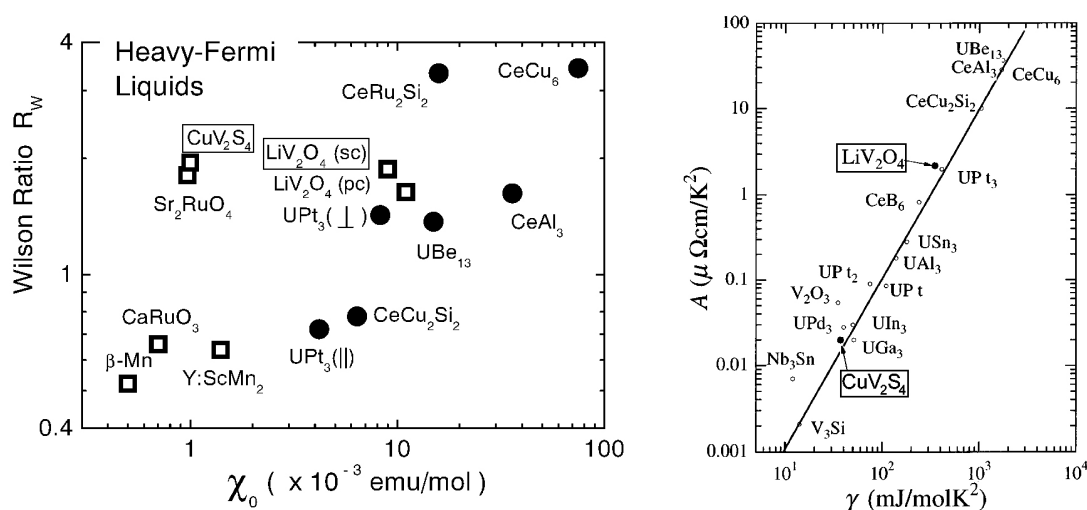
Die in dem vorangegangenen Kapitel dargestellten experimentellen Befunde der Tieftemperatureigenschaften qualitativ hochwertiger Poly- und insbesondere Einkristalle bestätigen zunächst Interpretationen, wonach  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  ein stark korreliertes Elektronensystem besitzt, das sich durch Fermi-Flüssigkeitsverhalten mit einer deutlich erhöhten effektiven Masse der Quasiteilchen auszeichnet [Hagino94].

Als charakteristisches Merkmal einer Fermi-Flüssigkeit ist dabei insbesondere die sehr gut erfüllte quadratische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands unterhalb von  $T = 7 \text{ K}$  hervorzuheben, die erstmals an Einkristallen mit Restwiderstandsverhältnissen von bis zu  $\text{RRR} = 24$  nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 6.3).

Der Trend zum Schwere-Fermionen-(SF-)Verhalten drückt sich dabei nicht nur in dem hohen Wert des zugehörigen Temperaturkoeffizienten  $A = 0.018 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$  aus, sondern auch in den Kenngrößen weiterer physikalischer Eigenschaften, die mit der effektiven Quasiteilchenmasse skalieren: Die Auswertung der spezifischen Wärme erbrachte einen Sommerfeldkoeffizient  $\gamma = 37 \text{ mJ/mol K}^2$ , der dreimal höher ausfällt als man es für ein freies Elektronengas aufgrund von Gleichung 2.8 erwartet, wenn für die Zustandsdichte der Wert aus LDA-Rechnungen verwendet wird ( $\mathcal{D}(\varepsilon_F) = 10.75 \text{ eV}^{-1}$ ). Vergleichbare Hinweise auf ein stark korreliertes Elektronensystem findet man auch in der Spinsuszeptibilität, deren theoretischer Wert sich mittels Gleichung 2.10 zu  $\chi_0 = 0.174 \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$  berechnet und vom Experiment um einen Faktor 6 übertroffen wird.

Bildet man aus  $\gamma$ ,  $\chi_0$  und  $A$  das Wilson- sowie das Kadowaki-Woods-Verhältnis, so ergeben sich mit  $R_W = 2.0$  und  $R_{KW} = 5.0 a_0$  Werte, die nahezu identisch sind mit denjenigen des isostrukturellen und als SF-System geltenden  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ . Dies unterstreicht die Verwandtschaft beider Systeme hinsichtlich ihres Fermi-Flüssigkeitsverhaltens und ihre Nähe zu klassischen SF-Systemen mit Seltenerd-elementen (Abbildung 7.1).

Während die genannten experimentellen Daten zwar den Beleg für das Vorliegen einer Fermi-Flüssigkeit in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  liefern, ist die Frage nach den Ursachen für die Stärke der Massezunahme, wie sie in Kapitel 4.3 bestimmt wurde, nicht mehr eindeutig zu beantworten. Zunächst kann geprüft werden, ob Modellvorstellungen, die im  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  als Erklärungsansatz dienen, auch auf das hier diskutierte  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  übertragbar sind. Einer Interpretation von Anisimov *et al.* folgend kann der Kondo-Effekt nicht nur in klassischen SF-Systemen, sondern auch in  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  für die Ausbildung des SF-Verhaltens verantwortlich gemacht werden [Anisimov99]. Das Vorliegen lokalisierter magnetischer Momente einerseits und



**Abbildung 7.1:** Wilson- und Kadowaki-Woods-Verhältnis von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  im Vergleich mit einigen SF-Systemen (entnommen aus [von Nidda03] bzw. [Takagi99]).

freier Leitungselektronen andererseits als Voraussetzung für das Auftreten des Kondo-Effekts sehen die Autoren insofern als erfüllt an, als in einem lokalen Bild die trigonale Verzerrungskomponente der  $\text{VO}_6$ -Oktaeder zur Aufspaltung des  $V t_{2g}$ -Niveaus in ein energetisch tieferliegendes  $a_{1g}$ - und ein davon getrenntes höherliegendes  $e_g$ -Niveau führt (vgl. Abbildung 4.3). Das einfach besetzte  $a_{1g}$ -Niveau ist verantwortlich für die lokalisierten magnetischen Momente, während die beiden  $e_g$ -Niveaus das Leitungsband für das nominell halbe Elektron pro V-Ion bilden. Diese Aufspaltung des  $t_{2g}$ -Bands in zwei Teilbereiche ist auch in LDA-Rechnungen der elektronischen Struktur festzustellen, wobei allerdings keine vollständige Separation der Energieniveaus auftritt [Nekrasov03].

Auch in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  kann aus den projizierten Zustandsdichten eine vergleichbare Bandstruktur belegt werden (vgl. Abbildung 4.5), so dass die elektronische Konfiguration ein Kondo-Szenario auch für dieses System zulassen sollte. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die aus den oben genannten experimentellen Daten abzuleitende Erhöhung der effektiven Masse zwar beachtlich, aber im Vergleich mit  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  um ziemlich genau eine Größenordnung schwächer ausgeprägt ist. Dies wird nicht nur aus einer Gegenüberstellung von  $\gamma$ ,  $\chi_0$  und dem  $T^2$ -Koeffizient  $A$  deutlich, die um jeweils einen Faktor 10 (bzw. 100 für den quadratisch in  $m^*$  skalierenden  $T^2$ -Koeffizienten  $A$ ) geringer sind, sondern spiegelt sich auch in charakteristischen Temperaturskalen ( $T_K$ ,  $T(\chi_{max})$ ) der beiden Systeme wieder (s. Tabelle 7.1).

Während bei  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  die Änderungen in den Gesetzmäßigkeiten des Widerstandsverlaufs, der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme die Festlegung einer Kondo-Temperatur in der für SF-Systeme typischen Größenordnung von  $T_K = 30 \text{ K}$  begründen [Kondo97, Urano00, Johnston00], gelingt die Anwendung eines Kondo-Szearios für  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  nur, wenn man  $T_K \approx 300 \text{ K}$

Messgröße [Einheit]		CuV <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	LiV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [Urano00]
$C_p$	$\gamma$ [mJ/mol K <sup>2</sup> ] $\Delta C_p$ -Verlauf $T_{Kondo}$ [K]	37 Anstieg bis T <sub>90</sub> ≈ 300	350 Maximum bei 16 K 28
$\chi$	$T(\chi_{max})$ [K] $\chi_0$ [10 <sup>-3</sup> emu/mol] $C_{CW}$ [K emu/mol <sub>V</sub> ] $\Theta_{CW}$ [K]	300 1.0 – –	15 10 0.34 -37
$\rho$	$\rho_0$ [μΩcm] $T^2$ -Koeff. $A$ [μΩcm/K <sup>2</sup> ]	7.5 0.02	21 2.0
$R_W$ $R_{KW}$	[10 μΩcmK <sup>2</sup> mol <sub>V</sub> <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> ]	2.0 5.0	1.8 6.5

**Tabelle 7.1:** Vergleich charakteristischer Messgrößen des SF-Verhaltens von CuV<sub>2</sub>S<sub>4</sub> mit LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

annimmt. Dieser 10-fach höhere Wert für die Kondo-Temperatur ergibt sich nicht nur aus dessen Skalierungsverhalten mit der geringeren Massezunahme, sondern kann auch eine Erklärung für das flache Maximum der magnetischen Suszeptibilität nahe Zimmertemperatur und ihre nur noch geringe Variation zu tiefen Temperaturen liefern<sup>1</sup>, wie sie für SF-Systeme unterhalb von  $T_K$  charakteristisch ist (vgl. Kapitel 2.3). Auch die Abnahme des  $T^2$ -Koeffizienten mit zunehmendem Druck stützt eine Interpretation im Kondo-Bild: Der erhöhte Überlapp der V3d-Orbitale bewirkt eine höhere Austauschkopplung  $J$  verbunden mit einem Anstieg der Kondo-Temperatur (Gleichung 2.14). Die Abrikosov-Suhl-Resonanz wird dabei breiter aber auch niedriger. Eine geringere Erhöhung der Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist aber gleichbedeutend mit einer kleineren effektiven Masse der Quasiteilchen.

Eine zur Kondo-Gitter-Interpretation alternative Erklärung des SF-Verhaltens von LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stützt sich auf die geometrische Frustration der Pyrochlorstruktur, wie sie im Vanadium-Untergitter einer idealen Spinellstruktur realisiert ist. Frustration verhindert selbst bei starker antiferromagnetischer Wechselwirkung die Ausbildung einer langreichweitigen magnetischen Ordnung, so dass eine Spin-Flüssigkeit mit intensiven Spinfluktuationen bis zu tiefsten Temperaturen resultieren kann. Es ist bekannt, dass Spin-Flüssigkeiten ähnliche dy-

<sup>1</sup>abgesehen von den durch die beiden Phasenübergänge bei T<sub>90</sub> und T<sub>55</sub> bewirkten abrupten Änderungen

namische Suszeptibilitäten und stark erhöhte spezifische Wärmen aufweisen wie Schwere-Fermionen-Systeme [Canals98, Canals00]. Beispielsweise beträgt in  $\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$  der Sommerfeldkoeffizient  $\gamma = 160 \text{ mJ/mol K}^2$  [Ballou96]. Die geringe Sc-Dotierung reicht in der Laves-Phasen-Verbindung  $\text{YMn}_2$  aus, um die Ausbildung einer antiferromagnetischen Ordnung zu verhindern, wie sie bei Idealstöchiometrie unterhalb von  $100 \text{ K}$  auftritt. Die dabei stattfindende tetragonale Verzerrung und ein Mn-Untergitter mit Pyrochlorstruktur sind für Chudo *et al.* Anlass, Parallelen zwischen  $\text{YMn}_2$  und  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  zu suchen und beide Systeme unter dem Aspekt geometrischer Frustration in itineranten Elektronensystemen zu diskutieren. So zeigt die magnetische Suszeptibilität ähnliche Charakteristika, einen hohen und nur schwach temperaturabhängigen Verlauf, der zu hohen Temperaturen eher sättigt als ein Curie-Weiss-Verhalten auszubilden. Substitution der magnetischen Ionen durch unmagnetische ( $\text{YMn}_2$ : Al statt Mn,  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ : Sn statt V) hebt die Unterdrückung des Curie-Weiss-Verhaltens zunehmend auf und führt zur Rekonstruktion lokaler magnetischer Momente, wobei aufgrund des geringeren Betrags der Curie-Weiss-Temperatur ( $\theta_{CW} \approx -15 \text{ K}$ ) die antiferromagnetische Kopplung in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  schwächer eingestuft wird als in  $\text{YMn}_2$  [Chudo04].

Für das hier untersuchte  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  sind jedoch grundsätzliche Zweifel angebracht, ob oder inwiefern die Voraussetzung geometrischer Frustration in diesem System überhaupt erfüllt ist: Wie die Rietveld-Analyse der Röntgendiffraktionsdaten gezeigt hat, weisen bereits bei Raumtemperatur auffällig langgestreckte Auslenkungsellipsoide im Vanadium-Untergitter auf Abweichungen von der idealen Spinellstruktur hin, die zur Aufhebung der Frustration im Vanadium-Untergitter führen sollten. Dies gilt umso mehr für die Tieftemperaturphasen, in denen die Überstrukturen einer LDW und eine tetragonale Verzerrung des Gitters nachgewiesen werden konnten.

Das Vorliegen einer Spin-Flüssigkeit scheint vor diesem Hintergrund also ausgeschlossen werden zu können. Vielmehr ist für  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  das von Frustrationsargumenten weitgehend unabhängige Kondo-Szenario als Modell für das beobachtete Fermi-Flüssigkeitsverhalten mit der deutlich erhöhten effektiven Masse zu favorisieren.  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  wäre damit im Übrigen auch das bisher einzige System mit Ausbildung einer Ladungsdichtewelle im Kondo-Grundzustand.

## 8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Poly- und insbesondere Einkristalle des Thio-spinellsystems  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  gezüchtet, mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert und bezüglich ihrer thermodynamischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften, z. T. auch unter äußerem Druck, intensiv untersucht.

Hintergrund für das Interesse an diesem System ist die enge Verwandtschaft der kristallinen und elektronischen Struktur zu  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ , dem einzig bekannten Schwere-Fermionen-System ohne  $f$ -Elektronen. Auch in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  wurde von einem Sommerfeldkoeffizienten berichtet, der mit  $\gamma = 62 \text{ mJ/mol K}^2$  [Hagino94] deutlich über dem aus LDA-Rechnungen zu erwartenden Wert liegt und damit ebenfalls auf eine erhöhte effektive Masse der Ladungsträger hindeutet. Einen wesentlichen Unterschied zum  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  stellt jedoch der Nachweis von drei Phasenübergängen dar, die als Ausbildung einer Ladungsdichtewelle (LDW) bei  $T_{90} = 90 \text{ K}$  und zweier Wechsel ihrer Kommensurabilität bei  $75 \text{ K}$  und  $55 \text{ K}$  interpretiert wurden [Fleming81]. Widersprüchliche Aussagen unterschiedlicher Autoren zur Symmetriebrechung bei  $T_{90}$  [Fleming81, Tanaka97, Mahy87] sowie eine ausgeprägte Probenabhängigkeit nominell stöchiometrischer Einkristalle hinsichtlich des Auftretens dieser Phasenübergänge (T-Typ) [Fleming81, DiSalvo82, Sekine84] bzw. ihrer vollständigen Unterdrückung (NT-Typ) [Seki92, Hagino94, Lu96, Matsuno01] warfen zusätzliche Fragestellungen auf.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag daher in der Variation und Optimierung der Präparationsparameter, um in den Besitz beider Einkristalltypen zu gelangen und den Ursachen dieser Probenabhängigkeit im direkten Vergleich nachzugehen. Als ideale Charakterisierungsmethode der Proben stellten sich Messungen des elektrischen Widerstands heraus, weil das Restwiderstandsverhältnis (RRR) bei einem metallischen System wie dem hier untersuchten ein sehr empfindliches Kriterium der Kristallqualität darstellt und Signaturen etwaiger Phasenübergänge sehr gut detektierbar sind.

Es zeigte sich, dass sich die erwähnte Probenabhängigkeit reproduzieren ließ, wenn man die von den jeweiligen Autoren angegebenen unterschiedlichen Transportmittel bei der Einkristallzucht verwendet. Mit  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel ergaben sich stets Einkristalle ohne nachweisbare Phasenübergänge und mit einem Restwiderstandsverhältnis nahe 1, wogegen Iod zu Proben mit einer großen Bandbreite beobachtbarer Restwiderstandsverhältnisse und Signaturen mehrerer Phasenübergänge führte.

Als Ursache konnte mit Hilfe von elementspezifischen Analysemethoden (EDX, ICP) in den mit  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel gezüchteten Kristallen ein Chlor-



Gehalt in der Größenordnung von 2‰ identifiziert werden. Die Rietveld-Verfeinerung einer am Synchrotron durchgeführten Röntgendiffraktionsmessung ergab darüberhinaus einen signifikant verringerten Besetzungsfaktor des Vanadiumplatzes. Dieser wurde als weiteres Indiz für eine stark erhöhte Defektdichte interpretiert, welche auch durch Temperbehandlungen nicht mehr entscheidend beeinflusst werden kann im Sinne einer Erhöhung des Restwiderstandsverhältnisses.

Im Gegensatz dazu gelingt es bei Einkristallen aus Iod-Transport durch mehrtägiges Tempern bei 450°C das Restwiderstandsverhältnis um zum Teil mehr als eine Größenordnung auf Werte von bis zu  $RRR = 24$  zu verbessern. Simultan dazu erhöhen sich auch die Phasenübergangstemperaturen und streben gegen Sättigungswerte von  $T_{90} = 90.5\text{ K}$  bzw.  $T_{55} = 56\text{ K}$ , wobei nur bei  $T_{55}$  eine Temperaturhysterese von  $4\text{ K}$  auftritt. Darüberhinaus gewinnen die Phasenübergänge erheblich an Schärfe, so dass erstmals eine weitere schwache Anomalie im elektrischen Widerstand bei  $T_{81} = 81\text{ K}$  aufgelöst werden konnte, die mit einer thermischen Hysterese von  $\Delta T = 2\text{ K}$  behaftet ist. Diese Anomalie wurde mit einem Lock-In-Phasenübergang identifiziert, wie er bislang nur von Fleming *et al.* in Röntgendiffraktion an Einkristallen mit deutlich geringerem Restwiderstandsverhältnis bei entsprechend niedrigerer Übergangstemperatur von  $T = 75\text{ K}$  beobachtet wurde [Fleming81].

Die festgestellten Korrelationen zwischen den Phasenübergangstemperaturen und dem Restwiderstandsverhältnis wurden neben den auch in nominell stöchiometrischen Polykristallen auftretenden Phasenübergängen als zusätzliche Indizien dafür gewertet, dass nur die mit Iod als Transportmittel gezüchteten Einkristalle (T-Typ) die intrinsischen Eigenschaften von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  aufweisen. Sie standen daher im Mittelpunkt weiterführender experimentellen Untersuchungen.

So führte das Anlegen hydrostatischen Drucks zu einer Zunahme aller drei Phasenübergangstemperaturen mit einer nahezu identischen Rate von  $1\text{ K/kbar}$ . Dies untermauert nicht nur ihren gemeinsamen physikalischen Ursprung, sondern deutet auch auf eine Stabilisierung der Tieftemperaturphasen als Folge des erhöhten Überlapps der atomaren Wellenfunktionen hin.

Die Ergebnisse einer temperaturabhängigen Strukturanalyse mit einem hochauflösenden Einkristall-Diffraktometer sind konsistent mit dem von Fleming *et al.* propagierten Szenario der Ausbildung einer inkommensurablen LDW bei  $T_{90}$  mit Wellenvektor nahe  $\vec{q} = \frac{1}{4} [110]$ . Eine damit einhergehende tetragonale Verzerrung des bei höherer Temperatur kubischen Systems konnte jedoch nur in Pulverdiffraktion an hochwertigen Polykristallen nachgewiesen werden. Dies bestätigt die ebenfalls an Polykristallen erzielten Ergebnisse von Tanaka *et al.*, während es der von Fleming *et al.* vorgeschlagenen Beibehaltung kubischer Gittersymmetrie für  $T < T_{90}$  widerspricht [Fleming81, Tanaka97].

---

Durch die unübertroffen hohe Qualität der Einkristalle konnten die Grundzustandseigenschaften detaillierter untersucht werden als je zuvor und mit jenen von  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  verglichen werden. Die Werte einiger experimenteller Kenngrößen belegen zweifelsfrei das Fermi-Flüssigkeitsverhalten der Leitungselektronen, wobei die effektive Masse eine Zehnerpotenz kleiner ist als in  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ , aber immer noch um einen Faktor drei höher ausfällt, als man es aufgrund von LDA-Berechnungen der Zustandsdichte am Fermi-Niveau erwarten würde:

- Messungen der spezifischen Wärme bis zu  $T = 40 \text{ mK}$  liefern einen Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma = 37 \text{ mJ/molK}^2$ . Er beträgt damit etwa  $2/3$  des bisherigen Literaturwerts, der allerdings auf Messungen an Einkristallen vom NT-Typ basierte ( $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel,  $\text{RRR} \approx 1$ ) [Hagino94].
- Im elektrischen Widerstand konnte erstmals nahezu perfektes  $T^2$ -Verhalten für Temperaturen unterhalb von  $T \approx 7 \text{ K}$  nachgewiesen werden. Der  $T^2$ -Koeffizient  $A = 0.018 \mu\Omega\text{cm}$  verringert sich mit zunehmendem hydrostatischen Druck.
- Die Spinsuszeptibilität beträgt  $\chi_0 = 10^{-3} \text{ emu/mol}$ .
- Das Wilson-Verhältnis beträgt  $R_W = 2$ , das Kadowaki-Woods-Verhältnis  $R_{KW} = 5 a_0$ . Beide Werte sind nahezu identisch mit jenen von  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  und typisch für Schwere-Fermionen-Systeme.

Aus dem Skalierungsverhalten der effektiven Massen und den charakteristischen Temperaturskalen wurde auf die Übertragbarkeit des für  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  vorgeschlagenen Kondo-Szenarios als Ursache für die erhöhte effektive Masse auf das System  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  geschlossen, sofern eine Kondo-Temperatur von etwa  $300 \text{ K}$  in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  angenommen wird. Dagegen kann das für das Fermi-Flüssigkeitsverhalten von  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  ebenfalls diskutierte Modell einer Spin-Flüssigkeit als Folge frustriationsbedingter Unterdrückung magnetischer Ordnung in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  ausgeschlossen werden, da die erniedrigte Kristallsymmetrie in den Tieftemperaturphasen zur Aufhebung der geometrischen Frustration im Vanadium-Untergitter führt.

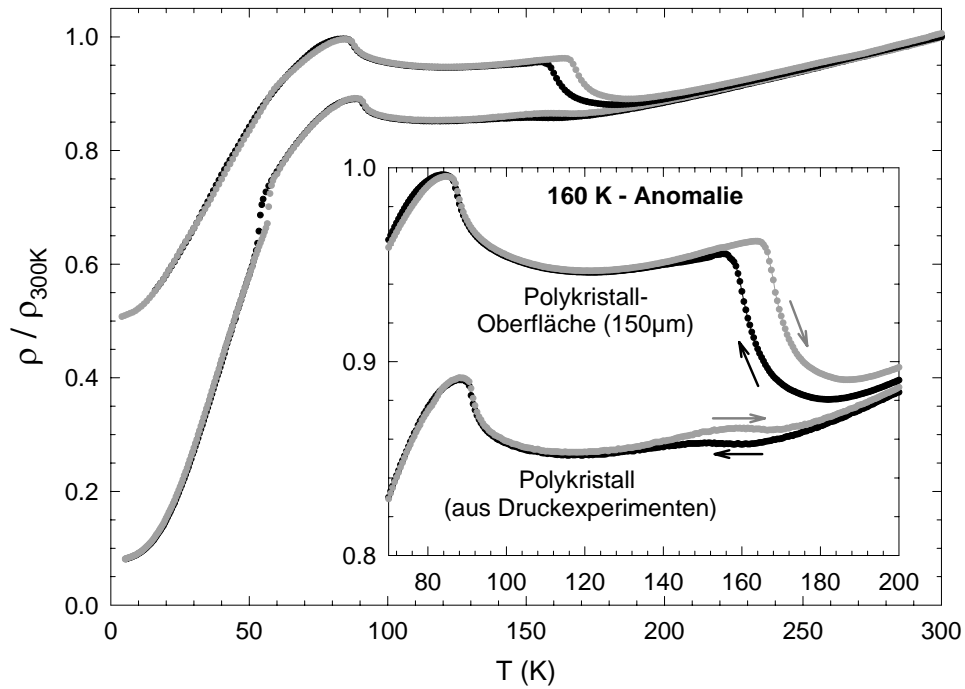
Insgesamt lässt sich festhalten, dass durch die präparativen Fortschritte in der Einkristallzucht von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  die Voraussetzungen für detaillierte Untersuchungen der elektronischen und strukturellen Eigenschaften deutlich verbessert werden konnten. Dadurch gelang es, wesentliche experimentelle Kenngrößen wie beispielsweise den Widerstandskoeffizienten der unterhalb von  $T = 7 \text{ K}$  hervorragend erfüllten quadratischen Temperaturabhängigkeit zu quantifizieren und damit das Fermi-Flüssigkeitsverhalten zu bestätigen. Als Ursache der deutlich erhöhten effektiven Masse der Leitungselektronen wurde der im isoelektronischen Schwere-Fermionen-System  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  ebenfalls diskutierte Kondo-Effekt vorgeschlagen, wobei sich die charakteristischen Energieskalen und effektiven Massen um einen Faktor 10 unterscheiden.

Für die Beantwortung einiger noch offener Fragestellungen, die sich beispielsweise aus dem Nachweis anisotroper elektrischer Leitfähigkeit unterhalb von  $T_{90}$  ergeben, ist die Zucht größerer Einkristalle geplant, so dass sich richtungsabhängige Transportexperimente eventuell auch unter Einsatz einer uniaxialen Druckzelle an unterschiedlichen Proben mit wohldefinierter kristallographischer Orientierung durchführen lassen könnten.

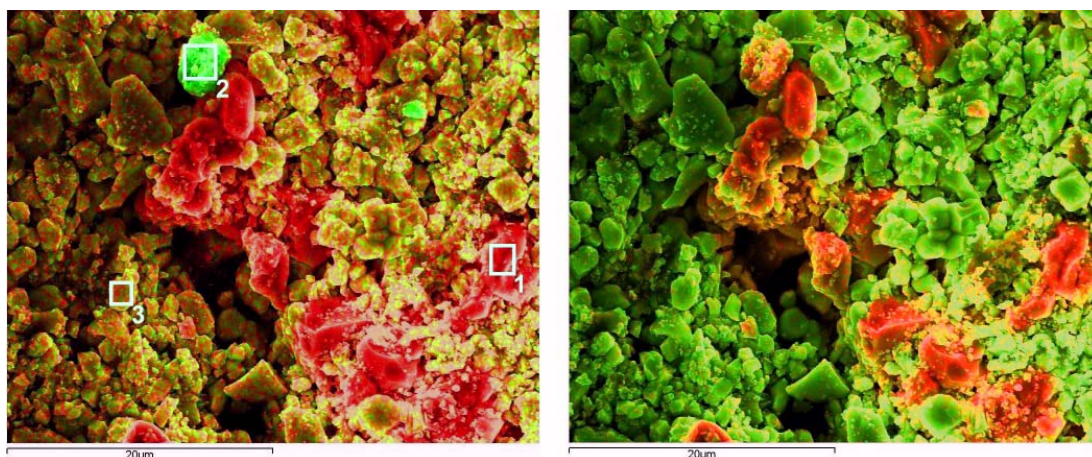
Von der noch nicht vollständig abgeschlossenen Auswertung der Einkristalldiffraktometriedaten sind weitere Verbesserungen des Strukturmodells der Ladungsdichtewelle in den Tieftemperaturphasen zu erwarten. Mit elektronenmikroskopischen (TEM) und spektroskopischen Methoden (EXAFS) sollten sich zusätzliche Informationen über die lokale kristalline Struktur gewinnen lassen.

## A. EDX: $V_2O_3$ -Fremdphase

In den Messungen der Druckabhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen an polykristallinem  $CuV_2S_4$  (Kapitel 6.4.1) wurde behauptet, dass die dort beobachtbare schwache hysteretische Anomalie bei 150 K auf eine Sauerstoffkontamination in Form von  $V_2O_3$ -Kristalliten zurückzuführen sei. Als Hauptargument wurde die Übereinstimmung mit der für den MI-Übergang von  $V_2O_3$  charakteristischen Übergangstemperatur von 160 K sowie ihrer bekannten Druckabhängigkeit [McWahn73] angeführt. Um diese These zu untermauern, wurde eine EDX-Analyse an einer vergleichbaren Probe vorgenommen, deren Widerstandsanomalie noch deutlich ausgeprägter ausfiel, nachdem sie auf ca.  $150\mu m$  gedünnt wurde (Abbildung A.1).



**Abbildung A.1:** Elektrischer Widerstand von  $CuV_2S_4$ -Polykristallproben mit deutlicher Signatur des Metall-Isolator-Übergangs einer  $V_2O_3$ -Fremdphase. Die untere Kurve ist die der in den Druckexperimenten (Kapitel 6.4.1) untersuchten Probe, die obere Kurve stammt von einem auf ca.  $150\mu m$  gedünnten Polykristall derselben Charge und wurde anschließend mit EDX untersucht.



**Abbildung A.2:** Elementspezifisch farbkodierte Elektronenmikroskopieaufnahmen einer Sauerstoff-kontaminierten Polykristallprobe von  $CuV_2S_4$ ; links die Metall-Kationen ( $V = \text{rot}$ ,  $Cu = \text{grün}$ ), rechts die Anionen ( $O = \text{rot}$ ,  $S = \text{grün}$ ).

Element-Gehalt (at%)	Cu	V	S	O		O:S	V:Cu
Spektrum 1	1.26	38.69	4.45	55.60		12.49	30.71
ideal: $V_2O_3$		40.00		60.00			
Spektrum 2	49.08	8.51	17.35	25.06		1.44	0.17
Spektrum 3	11.77	27.39	56.84	3.99		0.07	2.33
ideal: $CuV_2S_4$	14.29	28.57	57.14			0.00	2.00

**Tabelle A.1:** Elementanalyse (EDX) für drei Bereiche aus Abbildung A.2).

Die mittels EDX elementspezifisch farbkodierten REM-Aufnahmen der Polykristalloberfläche sind in Abbildung A.2 dargestellt, wobei im linken Bild die beiden Metall-Kationen Vanadium (rot) und Kupfer (grün), im rechten die Anionen Sauerstoff (rot) und Schwefel (grün) die Farbgebung bestimmen. Der Vergleich beider Aufnahmen zeigt mit Ausnahme eines markanten kupferhaltigen Kornes ein sich davon nach rechts unten erstreckenden Bereich erhöhter Vanadium- und Sauerstoffkonzentration (rote Bereiche) in einer Umgebung mit mittlerem V:Cu-Verhältnis und klarer Schwefeldominanz. Der quantitativen Auswertung (Tabelle A.1) entnimmt man, dass die Elementverteilung von Spektrum 1 nahezu der idealen Stöchiometrie von  $V_2O_3$  entspricht und Spektrum 3 sehr gut auf  $CuV_2S_4$  passt. Im kupferdominierten Spektrum 2 ist die Zuordnung einer chemischen Verbindung nicht eindeutig. Die röntgendiffraktometrische Charakterisierung ergab keine Hinweise auf eine  $V_2O_3$ -Fremdphase. Damit liegt die Gesamtkonzentration unter der Nachweisgrenze dieser volumensensitiven Methode. Zusammen mit der stärkeren Ausprägung der Widerstandsanomalie für die dünnere Probe stützt dies die Annahme, dass sich die Sauerstoffkontamination in Form von  $V_2O_3$  auf den Oberflächenbereich der hier untersuchten polykristallinen Proben konzentriert.

## B. Strukturdaten von $\text{CuV}_2\text{S}_4$

Molecular Formula:	$\text{CuV}_2\text{S}_4$
Crystal Size and Shape:	black octahedron; $0.20 \times 0.19 \times 0.17$ mm
Molecular Weight:	293.7 a.m.u.
F000:	1112
Space Group:	Cubic, $Fd\bar{3}m$ (Int. Tables Nr.: 227) [7]
Cell Constants:	Obtained from least-squares refinement of 781 reflections with $3.60^\circ < \Theta < 29.70^\circ$ with the program: "marPost"[1]; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ; Mo( $\text{K}_\alpha$ ) $a = 9.8160(5) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.8160(5) \text{ \AA}$ , $\beta = 90^\circ$ $c = 9.8160(5) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$ $V = 945.81(8) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 8$ ; $\rho_{\text{calc}} = 4.125 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperature:	$25^\circ\text{C}$ ; $298 \text{ K}$
Diffractometer:	4 circle Euler geometry (HUBER) Rotat. Anode (FR591, BRUKER); 50 kV, 60 mA graphite monochromator; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Mo( $\text{K}_\alpha$ )
Measurement Range:	$3.60^\circ < \Theta < 29.67^\circ$ ; h(-7/13); k(-12/12); l(-12/9)
Measurement Mode:	$\varphi$ -Scans
Reflection Data:	1002 reflections measured 899 reflections merged to 85 independent reflections used in SHELXL 85 independent reflections observed ( $I > 2\sigma(I)$ ) 10.6 reflections per parameter
Solution:	Direct Methods [4]; Difference Fourier syntheses [5]
Refinement Parameters:	8 Parameters; full-matrix refinement 0 Restrain(s)
Atomic Form Factors:	For neutral atoms and anomalous dispersion [7]
Lorentz-Polarisation-Cor.:	Yes [2]
Absorption Corrections:	Empirical using SORTAV [3], $T_{\text{min}} = 0.36$ , $T_{\text{max}} = 0.62$

Extinction Correction:	Empirical using SHELXL, $x = 0.012327$
Weighting Scheme:	$w^{-1} = \sigma^2(\text{F}_o^2) + (0.0232 \cdot \text{P})^2 + 3.5411 \cdot \text{P}$ ( $\text{P} = (\text{F}_o^2 + 2 \cdot \text{F}_c^2)/3$ )
Shift/Err:	Less than 0.001 in the last cycle of refinement.
Resid. Electron Density:	+0.64 e/Å <sup>3</sup> ; -0.52 e/Å <sup>3</sup>
$R_{int}$ :	0.0510 [3]
$R_1$ :	$\Sigma( \text{F}_o  -  \text{F}_c ) / \Sigma \text{F}_o $
$[\text{F}_o > 4\sigma(\text{F}_o); \text{N}=85]$ :	0.0247
[all reflctns; N=85]:	0.0247
$wR2$ :	$[\Sigma w (\text{F}_o^2 - \text{F}_c^2)^2 / \Sigma w (\text{F}_o^2)^2]^{1/2}$
$[\text{F}_o > 4\sigma(\text{F}_o); \text{N}=85]$ :	0.0525
[all reflctns; N=85]:	0.0525
Goodness of fit:	$[\Sigma w \text{F}_o^2 - \text{F}_c^2 / (\text{N}_{obs} - \text{N}_{var})]^{1/2} = 1.280$
Programs:	"scan345" [1], "AUTOMAR" [1], "Sortav" [3], "SIR-92" [4], "SHELXL97" [5], "PLATON-2001"[6]
Computer:	Linux-PC (AthlonXP/PentiumIV)

- [1] K. Bartels, C. Klein, automar v. 1.4.3 , scan345 v. 4.0 Copyright 2002-2003 X-ray Research GmbH.
- [2] Z. Otwinowski and W. Minor, Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography, part A, eds. C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet, Academic Press, 1997, p. 307-326.
- [3] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* 1995, A51, 33-37.
- [4] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori and M. Camalli, SIR 92, *J. Appl. Cryst.* 1994, 27, 435.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [6] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, 2001.
- [7] International Tables for Crystallography, ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992, vol. C, Tables 6.1.1.4 (pp. 500-502), 4.2.6.8 (pp. 219-222).



# Literaturverzeichnis

- [Anderson56] P. W. Anderson. "Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites". *Phys. Rev.* **102**, 1008–1013, 1956.
- [Anisimov99] V.I. Anisimov, M.A. Korotin, M. Zolff, T. Pruschke, K. Le Hur, and T.M. Rice. "Electronic Structure of the Heavy Fermion Metal  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ". *Phys. Rev. Lett.* **83**(2), 364, 1999.
- [Ashcroft87] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976, saunders college, philadelphia, 1976; international edition, cbs publishing, 1988 edition, 1987.
- [Ballou96] R. Ballou, E. Lelièvre-Berna, and B. Fåk. "Spin Fluctuations in  $\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{Mn}_2$ : A Geometrically Frustrated, Nearly Antiferromagnetic, Itinerant Electron System". *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2125, 1996.
- [Baur96] E. Baur. "Konstruktion einer Druckzelle für hydrostatischen Betrieb und Magnetotransport- und Suszeptibilitätsmessungen an den Schwere-Fermionen-Systemen  $\text{YbNiAl}$  und  $\text{YbPtAl}$  unter Druck". *Diplomarbeit, Universität Augsburg* 1996.
- [Bouchard65] R. J. Bouchard, P. A. Russo, and A. Wold. "Preparation and electrical properties of some thiospinels". *Inorg. Chem.* **4**, 685, 1965.
- [Bramwell01] S. T. Bramwell and M. J. P. Gringas. "Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials". *Science* **294**, 1495, 2001.
- [Brando02] M. Brando, N. Büttgen, V. Fritsch, J. Hemberger, H. Kaps, H.-A. Krug von Nidda, M. Nicklas, K. Pucher, W. Trinkl, A. Loidl, E. W. Scheidt, M. Klemm, and S. Horn. "Ground-state properties of  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_4$ ". *Eur. Phys. J. B* **25**, 289–298, 2002.
- [Breuer96] K. Breuer, C. Stagerescu, K. E. Smith, M. Greenblatt, and K. Ramanujachary. "Observation of Hidden Fermi Surface Nesting in a Two Dimensional Conductor". *Phys. Rev. Letter* **76**, 3172, 1996.
- [Bridgman40] P.W. Bridgman. " ". *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **74**, 1, 1940.

- [Bruggen82] C. F. Van Bruggen. "aspects of the metal-d/nonmetal-p orbital interaction in 1st-row transition-metal chalcogenides". *Ann. Chim. Fr.* **7**, 171–203, 1982.
- [Canals98] B. Canals and C. Lacroix. "Pyrochlore Antiferromagnet: A Three-Dimensional Quantum Spin Liquid". *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2933, 1998.
- [Canals00] B. Canals and C. Lacroix. "Quantum spin liquid: The Heisenberg antiferromagnet on the three-dimensional pyrochlore lattice". *Phys. Rev. B* **61**, 1149, 2000.
- [Chudo04] H. Chudo, H. Nakamura, and M. Shiga. "Geometric frustration in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *Solid State Commun.* **129**, 677–680, 2004.
- [Continentino00] M. A. Continentino. "Wilson and Kadowaki-Woods ratios in heavy fermions". *Eur. Phys. J. B* **13**, 31–35, 2000.
- [DiSalvo82] F. J. DiSalvo and J. V. Waszczak. "Magnetic properties of copper chalcogenide spinels". *Phys. Rev. B* **26**, 2501, 1982.
- [Doniach77] S. Doniach. "Kondo Lattice and weak Antiferromagnetism". *Physica B* **91**, 231–234, 1977.
- [Ebbinghaus04] S. G. Ebbinghaus, J. Hanss, M. Klemm, and S. Horn. "Crystal structure and magnetic properties of  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ ". *J. Alloys Compd.* **370**, 75–79, 2004.
- [Engelbrecht95] J. R. Engelbrecht and K. S. Bedell. "Robustness of a local Fermi-liquid against ferromagnetism and phase-separation". *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4265, 1995.
- [Eyert04] V. Eyert. *persönliche Mitteilung*, 2004.
- [Ferey86] G. Ferey, R. DePape, M. Leblanc, and J. Pannetier. "Ordered Magnetic Frustration.". *Rev. Chim. Miner.* **23**, 474, 1986.
- [Fleming81] R. M. Fleming, F. J. DiSalvo, R. J. Cava, and J. V. Waszczak. "Observation of charge-density waves in the cubic spinel structure  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *Phys. Rev. B* **24**, 2850, 1981.
- [Fukamichi04] K. Fukamichi, M. Ohta, A. Fujita, and H. Saito. "Kadowaki-Woods plot of exchange-enhanced Pauli paramagnetic Laves phase quasi-binary compounds". *J. Phys. B* **16**, 2829–2837, 2004.
- [Gerstmeier97] G. Gerstmeier. "Elektronische Transportmessungen an  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$  unter Verwendung eines neuentwickelten Kryostats". *Diplomarbeit, Universität Augsburg* 1997.

- [Gratz95] E. Gratz, R. Resel, A. T. Burkov, E. Bauer, A. S. Markosyan, and A. Galatanu. "The Transport-Properties of RCo(2) Compounds". *J. Phys. B* **7**, 6687, 1995.
- [Greedan01] J. E. Greedan. "Geometrically frustrated magnetic materials". *J. Mater. Chem.* **11**, 37–53, 2001.
- [Grew91] N. Grewe and F. Steglich. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 14, chapter Heavy Fermions, page 343. Elsevier Science, 1991.
- [Grüner94] G. Grüner. *Density Waves in Solids*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1994.
- [Hagino94] T. Hagino, Y. Seki, S. Takayanagi, N. Wada, and S. Nagata. "NMR investigation of a structural phase transition and temperature-induced magnetism in copper thiospinel  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *Phys. Rev. B* **49**, 6822, 1994.
- [Hahn56] H. Hahn, Ch. Lorent, and B. Harder. "Untersuchungen über ternäre Chalkogenide .8. über die Struktur des  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  und  $\text{CuCr}_2\text{Te}_4$ ". *Z. anorg. allg. Chem.* **283**(1-6), 138–142, 1956.
- [Heinz99] G. Heinz, J. Parisi, V. Ya. Pokrovskii, and A. Kittel. "Spatial structure formation in charge density wave systems". *Synthetic Met.* **104**, 61–71, 1999.
- [Horny04] R. Horny, S. Klimm, M. Klemm, S. Ebbinghaus, G. Eickerling, and S. Horn. "Electronic transport and structural properties of electronically correlated  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *J. Magn. Magn. Mat.* **272-276**, E307–E309, 2004.
- [Hurd72] C.M. Hurd. "The Hall Effect in Metals and Alloys". *Plenum Press NY* 1972.
- [Ikeda00] S. I. Ikeda, Y. Maeno, S. Nakatsuji, M. Kosaka, and Y. Uwatoko. "Ground State in  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ : Fermi liquid close to a ferromagnetic instability". *Phys. Rev. B* **62**, R6089, 2000.
- [Johnston00] D.C. Johnston. "Heavy fermion behaviors in  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ". *Physica B* **281**, 21–25, 2000.
- [Kadowaki86] K. Kadowaki and S. B. Woods. "Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-Fermion compounds". *Solid State Commun.* **58**, 507, 1986.
- [Kishimoto95] Y. Kishimoto, T. Ohno, T. Kanashiro, Y. Michihiro, K. Mizuno, M. Miyamoto, T. Tanaka, and K. Miyatani. "Changes in NMR Spectra and Knight shifts due to the CDW transition in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *Solid State Commun.* **96**, 23, 1995.

- [Klimm97] S. Klimm. "Magnetotransportmessungen zur Untersuchung der elektronischen Struktur von  $V_2O_3$  und  $MoO_2$ ". *Dissertation, Universität Augsburg* 1997.
- [Kondo97] S. Kondo, D.C. Johnston, C.A. Swenson, F. Borsa, A.V. Mahajan, L.L. Miller, T. Gu, A.I. Goldman, M.B. Maple, D.A. Gajewski, E.J. Freeman, N.R. Dilley, R.P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G.M. Luke, Y.J. Uemura, O. Chmaissem, and J.D. Jorgensen. "LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a heavy fermion transition metal oxide". *Phys. Rev. Lett.* **78**(19), 3729–32, 1997.
- [Landau57] L. D. Landau and Zh. Eksperim. "Theory of a Fermi Liquid". *Sov. Phys. JETP* **3**, 920, 1957.
- [Launay76] J. C. Launay, M. Pouchard, and R. Ayroles. "Vapor-Phase transport of pure and Chromium-doped Vanadium Sesquioxide ( $V_2O_3$ )". *J. Cryst. Growth* **36**, 297–310, 1976.
- [Liebmann86] R. Liebmann. *Statistical mechanics of periodic frustrated Ising systems*. Springer-Verlag, Berlin, Tokyo, 1986.
- [Lu96] Z. W. Lu, B. M. Klein, E. Z. Kurmaev, V. M. Cherkashenko, V. R. Galakhov, S. N. Shamin, Yu. M. Yarmoshenko, V. A. Trofimova, S. Uhlenbrock, M. Neumann, T. Furubayashi, T. Hagino, and S. Nagata. "Electronic structure of  $CuV_2S_4$ ". *Phys. Rev. B* **53**, 9626, 1996.
- [Maaren67] N. H. Van Maaren, G. M. Schaeffer, and F. K. Lotgering. "Superconductivity in sulpho- and selenospinel". *Phys. Lett. A* **25**, 238, 1967.
- [Mähl82] D. Mähl, J. Pickardt, and B. Reuter. "Züchtung und Untersuchung von Einkristallen einiger ternärer und quarternärer Kupferthiospinelle". *Z. anorg. allg. Chem.* **491**, 203, 1982.
- [Mahy87] J. Mahy, D. Colaitis, D. van Dyck, and S. Amelinckx. "Electron diffraction evidence for domain structures in the low-temperature incommensurate phase in  $CuV_2S_4$ ". *J. Solid State Chem.* **68**, 320, 1987.
- [Matsuno01] J. Matsuno, A. Fujimori, L. F. Mattheiss, R. Endoh, and S. Nagata. "Photoemission and band-calculation studies of the charge-density wave in  $CuV_2S_4$ ". *Phys. Rev. B* **64**, 115116, 2001.
- [McKenzie99] R. H. McKenzie. "Wilson's ratio and the spin splitting of magnetic oscillations in quasi-two-dimensional metals". *cond-mat/9905044* 1999.
- [McWahn73] D. B. McWahn, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice. "Metal-Insulator transitions in pure and doped  $V_2O_3$ ". *Phys. Rev. B* **7**, 3756–3762, 1973.

- [Nagard79] N. Le Nagard, A. Katty, G. Collin, O. Gorochoy, and A. Willig. "Preparation, crystal structure and physical properties (transport, magnetic susceptibility and NMR) of  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  spinel". *J. Solid State Chem.* **27**, 267, 1979.
- [Nekrasov03] I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, G. Keller, Th. Pruschke, K. Held, A. Krimmel, D. Vollhardt, and V. I. Anisimov. "Orbital state and magnetic properties of  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ". *Phys. Rev. B* **67**, 05111, 2003.
- [Nozières64] P. Nozières. "Theory of Interacting Fermi Systems". *W. A. Benjamin, Inc., New York* page 16, 1964.
- [Ohno97] T. Ohno, Y. Kishimoto, and K. Miyatani. "Changes in  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{65}\text{Cu}$  NMR relaxation rates due to charge density wave transition in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *Physica B* **230-232**, 988, 1997.
- [Ohno99] T. Ohno and Y. Kishimoto. " $^{63}\text{Cu}$  and  $^{51}\text{V}$  spin-spin relaxation rates in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *Physica B* **259-261**, 971, 1999.
- [Park01] Min Sik Park, S. K. Kwon, and B. I. Min. "Half-metallic antiferromagnets in thiospinels". *Phys. Rev. B* **64**, 100403, 2001.
- [Peierls55] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford Univ. Press, Oxford, 1955.
- [Pippard89] A.B. Pippard. "Magnetoresistance in Metals". *Cambridge University Press* 1989.
- [Ramirez00] A.P. Ramirez, C.L. Broholm, R.J. Cava, and G.R. Kowach. "Geometrical frustration, spin ice and negative thermal expansion - the physics of underconstraint". *Physica B* **280**, 290–295, 2000.
- [Reinders86] P. H. P. Reinders, M. Springford, P. T. Coleridge, R. Boulet, and D. Ravot. "Ground State in  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ : Fermiliquid close to a ferromagnetic instability". *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1631, 1986.
- [Seki92] Y. Seki, T. Hagino, S. Takayanagi, and S. Nagata. "Electrical and Thermal Properties in Thiospinel  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2597, 1992.
- [Sekine84] T. Sekine, K. Uchinokura, H. Iimura, R. Yoshizaki, and E. Matsuura. "Electrical and thermal properties in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *Solid State Commun.* **51**, 187, 1984.
- [Siddharthan99] R. Siddharthan, B. S. Shastry, A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, and S. Rosenkranz. "Ising Pyrochlore Magnets: Low-Temperature Properties, "Ice Rules", and Beyond". *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1854, 1999.

- [Soyer96] A. Soyer. "LaueX: a user-friendly program for the simulation and indexing of Laue diagrams on UNIX systems". *J. Appl. Cryst.* **29**, 509, 1996.
- [Stewart84] G. R. Stewart. "Heavy-fermion systems". *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755, 1984.
- [Strick68] G. Strick, G. Euelenberger, and H. Hahn. "Some quaternary chalcogenides with spinel structure". *Z. anorg. allg. Chem.* **357**, 338, 1968.
- [Takagi99] H. Takagi, C. Urano, S. Kondo, M. Nohara, Y. Ueda, T. Shiraki, and T. Okubo. "Transport properties of metallic  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  single crystals - heavy mass Fermi liquid behavior". *Mat. Sci. Eng. B* **63**, 147–150, 1999.
- [Takimoto96] T. Takimoto and T. Moriya. "Relationship between Resistivity and Specific Heat in Heavy Electron Systems". *Solid State Commun.* **99**, 457, 1996.
- [Tanaka97] T. Tanaka and K. Miyatani. "Low Temperature Cubic-Tetragonal Phase Transition in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  Spinel Compound". *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3341, 1997.
- [Thorne96] R. E. Thorne. "Charge-density-wave conductors". *Physics Today* **49**, 42–47, 1996.
- [Urano00] C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki, and T. Okubo. " $\text{LiV}_2\text{O}_4$  Spinel as a Heavy-Mass Fermi Liquid: Anomalous Transport and Role of Geometrical Frustration". *Phys. Rev. Lett.* **85**(5), 1052, 2000.
- [van Smaalen87] S. van Smaalen and T. F. George. "Determination of the incommensurately modulated structure of  $\alpha$ -uranium below 37 K". *Phys. Rev. B* **35**, 7939, 1987.
- [Varma99] C.M. Varma. "Heavy fermions in the transition-metal compound  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ". *Phys. Rev. B* **60**(10), R6973, 1999.
- [Villain79] J. Villain. "Insulating Spin-Glasses". *Z. Phys. B* **33**, 31, 1979.
- [Villiar91] P. Villiar and L. D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, volume 3. ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- [von Nidda03] H. A. Krug von Nidda, R. Bulla, N. Büttgen, M. Heinrich, and A. Loidl. "Heavy fermions in transition metals and transition-metal oxides". *Eur. Phys. J. B* **34**, 399–407, 2003.

- [Wada98] S. Wada, Y. Yoshikawa, K. Miyatani, and T. Tanaka. "Structural phase transition and low-energy spin excitations in  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  spinel". *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181**, 1393, 1998.
- [Wilke88] K. Th. Wilke and J. Bohm. *Kristallzüchtung*. Verlag Harri Deutsch, 2 edition, 1988.
- [Wilson75] K. G. Wilson. "The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem". *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773, 1975.
- [Yamashita00] Y. Yamashita and K. Ueda. "Spin-Driven Jahn-Teller Distortion in a Pyrochlore System". *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4960–4963, 2000.
- [Yamashita03] Y. Yamashita and K. Ueda. "Spin-orbital fluctuations and a large mass enhancement in  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ". *Phys. Rev. B* **67**, 195107, 2003.
- [Yoshikawa97] Y. Yoshikawa, S. Wada, K. Miyatani, T. Tanaka, and M. Miyamoto. "NMR investigation of a structural phase transition and temperature-induced magnetism in copper thiospinel  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ". *Phys. Rev. B* **55**, 74, 1997.



## Danksagung

Mein erster Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Siegfried Horn für die Möglichkeit zur Auseinandersetzung mit dieser interessanten und vielschichtigen Thematik. Seiner wissenschaftlichen Expertise und steten Diskussionsbereitschaft verdanke ich viele wertvolle Anregungen.

Bei Herrn Dr. habil. Alexander Krimmel bedanke ich mich aufrichtig für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die tatkräftige Hilfe bei Probenpräparation und -charakterisierung bedanke ich mich bei Frau Danuta Trojak und Herrn Dr. Matthias Klemm.

Ein großer Dank gilt den Kollegen anderer Lehrstühle, die mit experimentellen Untersuchungen an  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  diese Arbeit wesentlich bereichert haben:

- Herrn Dr. Stefan Ebbinghaus für die Durchführung und Auswertung von Pulverdiffraktionsmessungen am Hamburger Synchrotron HASYLAB.
- Herrn Dipl.-Chem. Georg Eickerling für die Durchführung der temperaturabhängigen Strukturanalyse mit dem neuen Einkristalldiffraktometer sowie die Ausdauer bei der Bewältigung der Software-Probleme bei der Datenauswertung.
- Herrn Dr. Klaus Tröster für die Durchführung der ICP-Messungen.
- Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt für die Messungen der spezifischen Wärme.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Volker Eyert danke ich für die Unterstützung bei den LDA-Bandstrukturberechnungen von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ .

Herrn Dipl.-Phys. David Schrupp danke ich für die erstmalige, "unbeabsichtigte" Verbesserung der Kristallqualität durch geeignetes Tempern einer Probe zur Vorbereitung für UPS-Messungen.

Ein spezieller Dank geht an Herrn Dr. Stefan Klimm. Seine langjährige Begleitung bei der Auseinandersetzung mit physikalischen Fragestellungen und der Bewältigung experimenteller Probleme rund ums Tieftemperaturlabor war eine stets verlässliche Hilfe und Inspiration für oftmals entscheidende neue Lösungsansätze.

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Günter Obermeier für die zahlreichen Diskussionen, seine Anregungen bei der Erstellung und die kritische Durchsicht dieses Dokuments aussprechen.

Schließlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Experimentalphysik II für die kollegiale Atmosphäre, die erwiesene Hilfsbereitschaft und das hervorragende Arbeitsklima bedanken.

# Lebenslauf

## persönliche Daten

Name	Robert Horny
Geburtsdatum	27.10.1971
Geburtsort	Bobingen
Familienstand	ledig

## Schulausbildung

1977-1981	Grundschule Bobingen Siedlung
1981-1990	Leonhard-Wagner-Gymnasium Schwabmünchen
1990	Abitur
1990-1991	Grundwehrdienst

## Berufsausbildung

WS 1991/92 - SS 1994	Grundstudium der Physik an der Universität Augsburg
WS 1994/95 - WS 1996/97	Hauptstudium
Nov. 1996 - Nov. 1997	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Augsburg zum Thema: "Die elektronische Struktur von MoO <sub>2</sub> – eine LDA-Rechnung im Vergleich mit UPS-, XANES- und Transportmessungen"
März 1998	Diplom

## Beruf

Juli 1998 - Juni 2004	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Augsburg
seit Juli 2004	freiberuflich tätig